

TREBALL FI DE GRAU

Grau en Enginyeria Química

**ANÀLISI I SIMULACIÓ DE NOUS MATERIALS PELS
FUTURS SUPERCONDENSADORS: HIDROGELS**



Memòria

Autor: Marc Costa Lucero
Director: Joan Torras Costa
Convocatòria: Gener 2018

Resum

Cada dia és més important l'ús d'energies renovables i, per tant, és necessari millorar el funcionament i disseny dels dispositius electrònics com són els supercondensadors. Els hidrogels són cada vegada més utilitzats en el camp de la biomedicina i l'electrònica. D'aquesta manera, aquest treball s'enfoca i comença a estudiar la viabilitat d'implementar un hidrogel biodegradable com a electròlit en el medi d'un supercondensador. Per a tal finalitat es duran a terme simulacions computacionals amb processadors d'alt rendiment i tot l'estudi serà realitzat mitjançant aquestes simulacions que representaran el comportament del sistema d'estudi sense haver de fer assajos de prova i error amb els materials.

Començant per fer assajos amb un dels principals polímers a partir del qual es sintetitza un hidrogel biodegradable, el sistema d'estudi, format inicialment per cadenes del nostre polímer, s'hi afegiran molècules d'aigua, ions i s'hi aplicaran camps elèctrics, d'on se n'extrauran resultats com la formació de ponts d'hidrogen, la variació de les distàncies d'aquests ponts d'hidrogen, les energies lliures de solvatació dels diversos sistemes, les distàncies entre àtoms dels grups funcionals polars de la molècula i la difusió dels ions en el medi. Tot plegat per veure l'efecte dels camps elèctrics sobre l'estructura i les propietats fisicoquímiques de la matriu polimèrica i així determinar si el polímer objecte d'estudi és adequat per a la seva utilització en supercondensadors, fet que sembla viable degut a les lleugeres deformacions que s'acaben observant en la malla polimèrica i el bon coeficient de difusió que presenten els ions implementats al sistema.

Resumen

Cada día es más importante el uso de energías renovables y, por tanto, es necesario mejorar el funcionamiento y diseño de los dispositivos electrónicos como lo son los supercondensadores. Los hidrogeles son cada vez más utilizados en el campo de la biomedicina y la electrónica. De esta manera, este trabajo se enfoca y empieza a estudiar la viabilidad de implementar un hidrogel biodegradable como electrolito en el medio de un supercondensador. Para tal finalidad se llevarán a cabo simulaciones computacionales con procesadores de alto rendimiento y todo el estudio será realizado mediante estas simulaciones que representarán el comportamiento del sistema de estudio sin tener que hacer ensayos de prueba y error con los materiales.

Empezando por hacer ensayos con uno de los principales polímeros a partir del cual se sintetiza un hidrogel biodegradable, el sistema de estudio, formado inicialmente por cadenas de nuestro polímero, se le añadirán moléculas de agua, iones y se aplicaran campos eléctricos, de donde se extraerán resultados como la formación de puentes de hidrógeno, la variación de las distancias de estos puentes de hidrógeno, las energías libres de solvatación de los diversos sistemas, las distancias entre átomos de los grupos funcionales polares de la molécula y la difusión de los iones en el medio. Todo para ver el efecto de los campos eléctricos sobre la estructura y las propiedades fisicoquímicas de la malla polimérica y así determinar si el polímero objeto de estudio es adecuado para su utilización en supercondensadores, hecho que parece viable debido a las ligeras deformaciones que se terminan observando en la malla polimérica y el buen coeficiente de difusión que presentan los iones implementados en el sistema.

Abstract

The use of renewable energies is more important every day and, therefore, it is necessary to improve the operation and design of electronic devices such as supercapacitors. Hydrogels are increasingly used in the field of biomedicine and electronics. In this way, this work focuses and begins to study the feasibility of implementing a biodegradable hydrogel as an electrolyte in supercapacitors. For this purpose, computational simulations with high performance processors will be carried out and the whole study will be done by means of these simulations that will represent the behavior of the studied system without having to do trial and error tests with the materials.

Starting to make trials with one of the main polymers from which the studied biodegradable hydrogel is synthesized, the system, formed initially by chains of our polymer, water molecules will be added, ions and electric fields will be applied, from where results will be extracted such as the formation of hydrogen bonds, the variation of the distances of these hydrogen bonds, the solvation free energies of the different systems, the distance between polar functional group atoms of the molecule and the diffusion of ions in the environment. All in all to see the effect of electric fields on the structure and physicochemical properties of the polymer matrix and thus determine if the studied polymer is suitable for its use in supercapacitors, which seems viable due to little deformations that are observed in the polymer mesh and the good diffusion coefficient presented by the ions implemented in the system.

Agraïments

Vull destacar la figura de Guillem Ruano, membre del grup de recerca del qual forma part aquest treball, pel seu temps, ajuda i suport constant en l'elaboració d'aquest projecte.

També al Joan Torras, director d'aquest treball, per compartir els seus coneixements i oferir l'ajuda necessària per poder acabar construint aquest treball.

Índex

RESUM	2
RESUMEN	3
ABSTRACT	4
AGRAÏMENTS	6
INTRODUCCIÓ	11
1.1. Objectius del treball.....	11
1.2. Abast del treball.....	12
2. SUPERCONDENSADORS	13
2.1. Història dels supercondensadors	13
2.2. Característiques principals	14
2.3. Funcionament d'un supercondensador	16
3. HIDROGELS	18
3.1. Característiques principals	18
3.2. Síntesis i estructura molecular	19
3.3. El nostre hidrogel d'estudi: UPEA-G	21
4. METODOLOGIA UTILITZADA	23
4.1. Modelatge molecular	23
4.2. Camps de força	24
4.3. Dinàmiques moleculars	26
4.4. Sistema a simular	26
4.5. Protocol de simulació	27
5. ANÀLISI DE RESULTATS	31
5.1. Energies lliures de solvatació.....	33
5.2. Variació dels ponts d'hidrogen.....	35
5.3. Distribució dels ponts d'hidrogen	40
5.4. Vectors entre àtoms en camp elèctric	43
5.5. Difusió dels ions	47
6. ANÀLISI DE L'IMPACTE AMBIENTAL	55

CONCLUSIONS	57
PRESSUPOST I/O ANÀLISI ECONÒMICA	59
BIBLIOGRAFIA	61
ANNEX	63
A1. Gràfics de la distribució dels ponts d'hidrogen	63

Introducció

1.1. Objectius del treball

L'emmagatzematge d'energia és un dels problemes principals existents en la indústria elèctrica actual. És ben coneguda la poca autonomia que tenen els nous vehicles elèctrics degut a la falta de capacitat d'emmagatzematge de les seves bateries, així com la poca durabilitat de les bateries més convencionals com ho són les dels nostres dispositius mòbils. És per això que fa uns anys van sortir a la llum uns condensadors amb una elevadíssima relació d'emmagatzematge d'energia - pes, anomenats supercondensadors, els quals encara a dia d'avui s'estan desenvolupant i optimitzant per seguir avançant en aquesta direcció, millorant la seva capacitat, potència i estabilitat, entre d'altres i, com en tota innovació científica, tractant de minimitzar costos de producció. Una de les línies d'investigació dels supercondensadors és el medi existent que pot haver-hi entre els dos elèctrodes que el conformen. Aquest medi ha de ser un material que permeti la correcta mobilitat dels ions existents. En aquest sentit, els hidrogels tenen alguna cosa a aportar degut a les favorables característiques que poden tenir segons la composició de cada hidrogel, actuant com a electròlits en els supercondensadors.

El món dels hidrogels és un món per descobrir. La població té una idea massa diàfana de què són els hidrogels: líquids molt viscosos, translúcids, una espècie de gel, un estat de la matèria entre el líquid i el sòlid... i el cert és que els hidrogels no són gaire presents en el nostre dia a dia. Actualment hi ha moltes línies d'investigació obertes sobre aquest tipus de material, i és que són moltes les propietats que poden adquirir els hidrogels segons les molècules de les quals estiguin formats.

Són molts els usos que any rere any troben els hidrogels, i un món força inexplorat és la seva presència en supercondensadors. És per això que aquest treball s'ha vist motivat per l'absència de coneixements i recerca sobre incorporar un cert hidrogel en el medi d'un supercondensador. En el cas que ocuparà aquest treball, l'hidrogel estudiat serà un tipus d'hidrogel biodegradable, la polièster amida insaturada (UPEA, de l'anglès *unsaturated polyester amide*), més concretament s'estudiarà el polímer de la cadena principal del hidrogel, el fluoreniliden bis 2-fenoxietanol (FPBe, de l'anglès *fluorenylidene bis 2-phenoxyethanol*). Per a la formació del hidrogel s'utilitza el polietilenglicol diacrilat (PEG-DA, de l'anglès *polyethylene glycol diacrylate*), el qual permet entrecreuar les cadenes de FPBe i donar-li més consistència estructural. La síntesis del UPEA es realitza a partir de monòmers de FPBe i de l'element entrecreuant PEG-DA que dissolts i amb l'ajuda de llum ultraviolat forma l'hidrogel biodegradable.

L'objectiu d'aquest treball és el de realitzar un estudi exhaustiu del comportament estructural del FPBe a nivell molecular al aplicar-hi diverses intensitats de camp elèctric per poder analitzar les variacions de diferents propietats fisicoquímiques del material, així com la mobilitat iònica en cadascun dels casos per tal d'extreure'n unes conclusions.

1.2. Abast del treball

Aquest treball indagarà exhaustivament en el comportament del FPBe davant l'equilibrat amb molècules d'aigua, amb ions i el seu comportament a l'aplicar diferents camps elèctrics al sistema.

Tota la informació, resultats i conclusions extretes del treball formen part d'un treball de recerca més ampli, on hi ha diverses persones implicades, des de la modelització computacional fins a la síntesi experimental i testeig dels supercondensadors basats en hidrogels. Així doncs, aquest treball de fi de grau és només una peça del puzzle, i més endavant un altre investigador continuarà tirant endavant aquest gran projecte del qual forma part aquest treball.

2. Supercondensadors

Abans de saber què és un supercondensador s'hauria de presentar breument en què consisteix el seu predecessor, el condensador convencional. Un condensador elèctric és un dispositiu passiu capaç d'emmagatzemar (període de càrrega) i alliberar (període de descàrrega) energia al ser introduït en un circuit elèctric, tot i que verdaderament no emmagatzema càrrega ni corrent elèctric, sinó energia mecànica latent. Mecànicament un condensador consisteix en dues plaques conductores en situació d'influència total, és a dir, on totes les línies de camp elèctric que surten d'una de les plaques van a parar a l'altra placa. Aquestes dues plaques estan separades per un material dielèctric o bé per la permitivitat elèctrica del buit. Les plaques, sotmeses a una diferència de potencial, adquireixen una determinada carga elèctrica, positiva en una placa i negativa en l'altra, sent nul·la la variació de càrrega total. Aquesta càrrega ve determinada per la següent equació:

$$C = \frac{Q}{\Delta V} \quad (\text{Eq. 1})$$

Els supercondensadors, com es coneixen a dia d'avui, són condensadors d'alta capacitat amb capacitàncies notablement més altes que les d'un condensador estàndard, és a dir, els supercondensadors tenen una densitat d'energia inusualment alta degut a les seves característiques fisicoquímiques [1]. Degut a la necessitat d'extreure cada vegada més energia de les energies renovables (principalment energia solar i eòlica), l'interès per crear sistemes d'alt emmagatzematge d'energia ha anat en augment, i és que cada vegada són més necessaris condensadors amb una major densitat d'energia per tal de millorar l'emmagatzematge i eficiència del mateixos.

2.1. Història dels supercondensadors

Els supercondensadors tenen el seu origen als anys 50, fa més de mig segle. El primer en patentar un supercondensador fou l'enginyer elèctric H. E. Becker l'any 1957, el producte del qual es basava en la substitució de la matriu ceràmica o polimèrica entre les plaques del condensador clàssic per un material porós de carboni en una dissolució electrolítica per tal d'augmentar dràsticament l'àrea de les plaques i, per tant, la seva capacitat.

Els primers condensadors electroquímics constaven de dues làmines d'alumini recobertes amb carbó actiu als elèctrodes, immersos en un electròlit i separats per una prima capa porosa d'aïllant. Aquest disseny atorgava al condensador una capacitat d'emmagatzematge de l'ordre d'un Faraday, significativament major que la d'un condensador electrolític corrent. Actualment aquest mecanisme és la base de la gran majoria de condensadors electrolítics.

Amb el pas dels anys el mercat va anar creixent lentament. Un dels principals problemes dels supercondensadors era l'elevada resistència interna dels mateixos, però cap a finals dels anys 80 el desenvolupament d'electròlits amb una millor conductivitat van fer disminuir significativament aquesta resistència, fent augmentar els corrents de càrrega i descàrrega. A més a més, la millora dels materials dels elèctrodes va fer incrementar els valors de les capacitàncies dels supercondensadors.

Com que l'energia d'un condensador augmenta amb el quadrat del voltatge:

$$E = \frac{1}{2} \cdot C \cdot V^2 \quad (\text{Eq. 2})$$

Els investigadors van obrir noves vies d'investigació i desenvolupament per fer augmentar el voltatge, fet que va aconseguir David A. Evans el 1994 amb la creació del condensador híbrid electroquímic-electrolític, el qual combinava les característiques d'ambdós, obtenint així la gran força dielèctrica en l'ànode d'un condensador electrolític amb l'alta capacitància a causa del càtode d'un condensador electroquímic [2]. Però, com en gran part de nous invents, els costos de producció eren massa elevats i el supercondensador no tenia forma possible d'entrar al mercat.

Els descobriments més recents en aquesta via inclouen condensadors de ions de liti, presentats l'any 2007, combinant un elèctrode de carboni electrostàtic amb un d'electroquímic de ions de liti, combinació que fa augmentar notablement la capacitància.

Actualment són molts els camps d'investigació oberts en diverses empreses i universitat del món, principalment en la millora de l'energia específica, la potència específica, l'estabilitat del cicle i, sobretot, la reducció dels costos de producció.

2.2. Característiques principals

Els supercondensadors són dispositius capaços d'operar en rangs de potència molt més elevats respecte les bateries convencionals, però no són capaços d'emmagatzemar la mateixa càrrega que les bateries. Això fa que els supercondensadors siguin apropiats per aquelles aplicacions on siguin necessàries esclats grans de potència, però la capacitat d'emmagatzematge d'energia no hagi de ser considerablement gran. A més a més, els temps de càrrega i descàrrega dels supercondensadors són molt curts, cosa que és d'un benefici important en sistemes de recuperació d'energia. A continuació es presenta una taula comparant alguns dels valors més representatius d'aquests dispositius:

Dispositiu	Condensador	Supercondensador	Bateria
Energia específica (W·h/kg)	< 0,1	1 - 10	10 - 100
Potència específica (W/kg)	> 10000	500 - 10000	< 1000
Temps de descàrrega (s)	10^{-6} - 10^{-3}	10 - 120	1080 - 10800
Temps de càrrega (s)	10^{-6} - 10^{-3}	10 - 120	3600 - 18000
Eficiència de Coulomb (%)	≈ 100	85 - 98	70 - 85
Cicles de vida	Gairebé infinit	> 500000	1000

Taula 1: Comparativa paràmetres [3]

Com hom pot observar, la comparació entre els condensadors convencionals i els supercondensadors sembla aparentment favorable pels condensadors convencionals, però aquests tenen una energia específica massa petita i al ser aquest un dels paràmetres principals a tenir en compte, afegit al fet que la càrrega i descàrrega d'un supercondensador pot ser més controlada sense arribar a ser massa lenta, decanten la balança cap als supercondensadors. Respecte les bateries, si bé és cert que tenen una capacitat energètica força superior, la resta de paràmetres són objectivament menys desitjables en comparació.

Per altra banda, també és important fixar-se en els cicles de vida ja que en un dispositiu d'aquestes característiques es busca que duri el màxim temps possible. Els supercondensadors poden tenir milers de cicles de vida degut al seu mecanisme d'emmagatzematge de càrrega, el qual no involucra reaccions irreversibles, emmagatzemant càrregues físicament a la superfície dels elèctrodes formant una doble capa elèctrica. Finalment, per justificar el relativament baix emmagatzematge de càrrega o energia és degut a que la cel·la del supercondensador ha de mantenir un voltatge d'operació relativament baix per tal d'evitar la descomposició química dels electrolits.

Amb tot això, també és interessant fixar-se en paràmetres més qualitius i no pas numèrics per poder entendre millor les diferències entre els supercondensadors i les bateries:

Dispositiu	Supercondensador	Bateria
Mecanisme d'emmagatzematge	Químic	Físic
Limitant de potència	Cinètiques de reacció, transport de massa	Conductivitat electrolítica
Emmagatzematge d'energia	Alt (massa)	Limitat (àrea superficial)
Velocitat de càrrega	Limitada cinèticament	Alta
Limitacions dels cicles de vida	Estabilitat mecànica i reversibilitat química	Reaccions secundàries

Taula 2: Diferències qualitatives entre supercondensadors i bateries

Així doncs, són més que significatives les diferències entre ambdós, tenint cadascun el seu propi mitjà de funcionament, el qual es detalla a continuació.

2.3. Funcionament d'un supercondensador

La cel·la d'un supercondensador ve a ser, al cap i a la fi, una cel·la electrolítica. La cel·la consta de dos elèctrodes separats entre ells, els quals poden ser idèntics o diferents. El separador està immers dins l'electròlit i evita el contacte elèctric entre els dos elèctrodes. Així doncs, aquest separador ha de permetre el pas dels ions per tal de ser permeable a les càrregues però tenir una alta resistència elèctrica. El potencial de ruptura de l'electròlit limita el voltatge assolible, mentre que la resistència interna de la cel·la depèn principalment de la conductivitat de l'electròlit [4].



Figura 1: Esquema d'un supercondensador

Depenent del mecanisme d'emmagatzematge o de la configuració de la cel·la es poden diferenciar tres tipus de supercondensadors: els supercondensadors de doble capa elèctrica, els pseudocondensadors i els híbrids.

Els primers es basen en una superfície de contacte dràsticament alta en els materials dels elèctrodes, fet que s'aconsegueix amb superfícies poroses, obtenint així grans capacitàncies en comparació amb els condensadors electrostàtics. Habitualment els elèctrodes estan fabricats amb materials de carboni nano-porosos gràcies a la seva disponibilitat degut a la seva fabricació industrial i baix cost.

Els pseudocondensadors, en canvi, utilitzen materials polimèrics conductors o basats en òxids de metalls. Aquests materials poden assolir una capacitància molt major als citats anteriorment, amb un mecanisme d'emmagatzemat de càrrega que depèn de les ràpides reaccions redox que tenen lloc a la superfície de l'elèctrode però, com en el cas de les bateries, aquestes mateixes reaccions redox són perjudicials ja que amb el pas del temps canvien la forma mecànica dels elèctrodes, danyant-los, fent

així que els pseudocondensadors tinguin un cicle de vida més curt que els supercondensadors de doble capa elèctrica.

Finalment, els supercondensadors híbrids consten d'un elèctrode de doble capa i d'un altre elèctrode pseudocondensador o tipus bateria, formant així una cel·la asimètrica. Combinant les propietats dels dos sistemes es pot aconseguir una combinació mitja de les propietats d'ambdós tipus de supercondensadors, creant així el tercer i últim tipus de supercondensador.

3. Hidrogels

3.1. Característiques principals

Per conèixer la naturalesa dels hidrogels cal analitzar en detall la composició de la pròpia paraula. Un gel es defineix com una xarxa tridimensional de cadenes flexibles, xarxa formada per elements connectats d'una certa manera i inflada per un líquid. Avançant, un organogel és aquell gel que conté un dissolvent orgànic com a líquid i, finalment, un hidrogel és un gel que conté aigua. A grans trets, els hidrogels són cadenes de polímers que posseeixen unes característiques determinades en funció dels polímers que el constitueixen. Són hidrofílics, és a dir, afins a l'aigua, i físicament són elàstics, tous i en presència d'aigua s'inflen augmentant considerablement el seu volum, però mantenint la seva forma original fins assolir un equilibri fisicoquímic, però en estat deshidratat (anomenats xerogels) són cristal·lins [5].

Els hidrogels representen una classe important de materials que posseeixen un entorn aquós i un ampli ventall de qualitats fisicoquímiques ajustables. Els esforços dedicats a l'enginyeria d'hidrogels amb propietats millorades durant l'última dècada han ampliat les seves oportunitats en nombroses aplicacions, inclosa la biomedicina, l'electrònica i el disseny de sensors i actuadors. Com a exemple, quan un hidrogel és creat amb la rigidesa i fraccions bioactives adequades, permet modular el comportament de les cèl·lules incrustades dins de la seva malla tridimensional. A més a més, gràcies als grups funcionals químicament actius que formen part de l'estructura del hidrogel i a les seves propietats electroquímiques, les quals ressonen de manera diferent segons la llum rebuda permeten als hidrogels detectar substàncies d'interès i actuar com a sensors i/o actuadors. Els avenços en la síntesi química han produït hidrogels amb propietats fisicoquímiques més controlades. A més a més, els microambients estàtics i uniformes característics de les matrius tradicionals d'hidrogel no repliquen necessàriament la complexitat jeràrquica dels teixits biològics. Les innovadores estratègies de fabricació s'han desenvolupat no només per aconseguir una modulació dinàmica dels hidrogels que puguin evolucionar la seva forma al llarg de camins predefinits, sinó també per controlar l'heterogeneïtat espacial que determinarà els comportaments cel·lulars localitzats, la integració dels teixits i les funcions del dispositiu. D'aquesta manera, degut a la biocompatibilitat, estructura i propietats dels hidrogels, són cada vegada més utilitzats com a biomaterials [6].

La capacitat que posseeixen els hidrogels d'absorbir de forma reversible grans quantitats d'aigua proporciona la possibilitat de ser utilitzats en un gran nombre d'aplicacions científiques i tecnològiques pràctiques. A més de les aplicacions en què els hidrogels serveixen per mantenir la humitat de la terra conreada, com materials absorbents, membranes, microcàpsules, suport per a catalitzadors, recobriments, lligants de productes farmacèutics, aïllament i fragmentació de biopolímers, destaquen

aquelles que es poden emmarcar dins del camp de la biomedicina, com ha estat comentat anteriorment. Aquest ús implica una sèrie de requisits addicionals com són la biocompatibilitat amb els teixits, la inalterabilitat enfront de processos degradants i, òbviament, que presentin propietats mecàniques adequades per a cada ús. Alguns exemples de materials més o menys coneguts basats en hidrogels serien les lentilles, les quals són adherides a la còrnia ocular, o també s'utilitzen com a recobriment de fàrmacs per un millor control de la seva alliberació [6].



Figura 2: Lents de contacte

Vistes les aplicacions més biomèdiques dels hidrogels, cal destacar-ne breument les seves aplicacions en l'electrònica. Degut a l'àmplia quantitat de propietats que poden adquirir els hidrogels, no se n'escapa la conductivitat. Segons la síntesis del hidrogel, aquest podrà adquirir unes propietats conductores i elèctriques molt interessants, fet en el qual s'indagarà en aquest treball. És així com, lligant amb els supercondensadors, es vol analitzar la viabilitat de substituir els electrolits habituals en supercondensadors, tòxics pel medi ambient, per hidrogels biodegradables dels quals n'hi ha recursos il·limitats ja que les seves síntesis són a partir de polímers [7].

3.2. Síntesis i estructura molecular

Els hidrogels estan formats per cadenes de polímer entrecreuades disperses en un mitjà aquós a través d'una infinitat de mecanismes, incloent l'entrecreuament físic, les interaccions iòniques i el reticulat químic. La majoria dels mètodes de gelificació física depenen de les propietats intrínseques dels polímers. Aquesta dependència limita la capacitat d'ajustar les característiques fisicoquímiques dels hidrogels, però la gelificació és fàcil d'aconseguir sense necessitat de modificar les cadenes polimèriques i, en general, és fàcil de revertir quan és necessari. Per contra, es poden utilitzar enfocaments químics diferents per permetre una gestió més controlable i precisa del procediment de reticulació, potencialment d'una manera espacial i dinàmicament definida [8].

Així doncs, la síntesi d'un hidrogel és, en essència, un procés de polimerització amb una sèrie de peculiaritats que depenen de les característiques específiques d'aquests materials. A més del

dissolvent, del monòmer i del mecanisme d'iniciació caldrà introduir altres elements nous com ho són l'agent entrecreuant i, habitualment, un desemmotllant que eviti l'adhesió del hidrogel a les parets del recipient on es dugui a terme la reacció. Donada la definició d'un hidrogel com la d'un gel que conté aigua, està clar que aquest serà el mitjà dissolvent més habitual en la seva síntesi, el que no impedeix que en alguns casos s'utilitzin altres dissolvents (purs o mesclades binàries) que posteriorment seran eliminats fins a formar el xerogel (xarxa polimèrica sense cap líquid en el seu interior) per, finalment, tornar a ser solvatat, aquest cop amb aigua, aconseguint l'hidrogel final [8].

Es podria dir que la síntesi de qualsevol hidrogel consta de cinc elements fonamentals: una primera on es fa l'elecció dels monòmers que conformaran l'estructura de l'hidrogel. Una segona fase on s'inicialitza el sistema, ja que sempre és necessari aplicar un agent desencadenant de la reacció de polimerització, on els tres grans sistemes d'inicialització són els iniciadors formadors de radicals lliures, els iniciadors iònics i per radiació gamma. El tercer element de la síntesi és la síntesi en si mateixa, on bàsicament tenen lloc reaccions de copolimerització en les quals un dels monòmers té un caràcter hidrofòbic i l'altre monòmer té caràcter hidrofílic, on les tècniques més emprades són la polimerització en bloc o en dissolució.

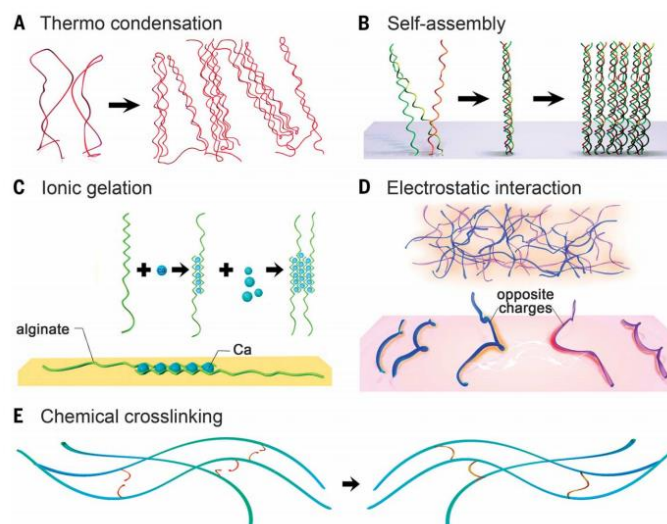


Figura 3: Tipus de cross-linkats en la formació d'hidrogels [8]

En quart lloc té especial rellevància l'elecció de l'element entrecreuant, dotat de diversos grups reactius en la seva estructura molecular, que és fonamental a l'hora d'optimitzar les propietats del material a sintetitzar. Generalment s'utilitza un percentatge d'agent entrecreuant molt més baix al percentatge de monòmers, i és que un excessiu percentatge del mateix limitaria molt l'elasticitat del producte final. Finalment, el cinquè i darrer element vital per a la síntesi de qualsevol hidrogel trobem el desemmotllant, imprescindible per poder extreure del recipient on s'hagi dut a terme la reacció de polimerització, el qual és impregnat en tota la superfície del recipient en contacte amb la reacció [8].

3.3. El nostre hidrogel d'estudi: UPEA-G

Concretament, l'hidrogel protagonista d'aquest treball és la polièster amida insaturada, altrament coneguda com a UPEA-G, de l'anglès *unsaturated polyester amide*, un hidrogel biodegradable sintetitzat a partir del fluoreniliden bis 2-fenoxietanol, conegut com a FPBe, i el polietilenglicol diacrilat, conegut com a PEG-DA. Ambdós polímers han d'estar en dissolució per a poder-se dur a terme la síntesis de l'hidrogel, on també cal afegir-hi un petit percentatge de fotoiniciador per tal d'activar la reacció quan es comenci a aplicar llum ultraviolada a la dissolució.

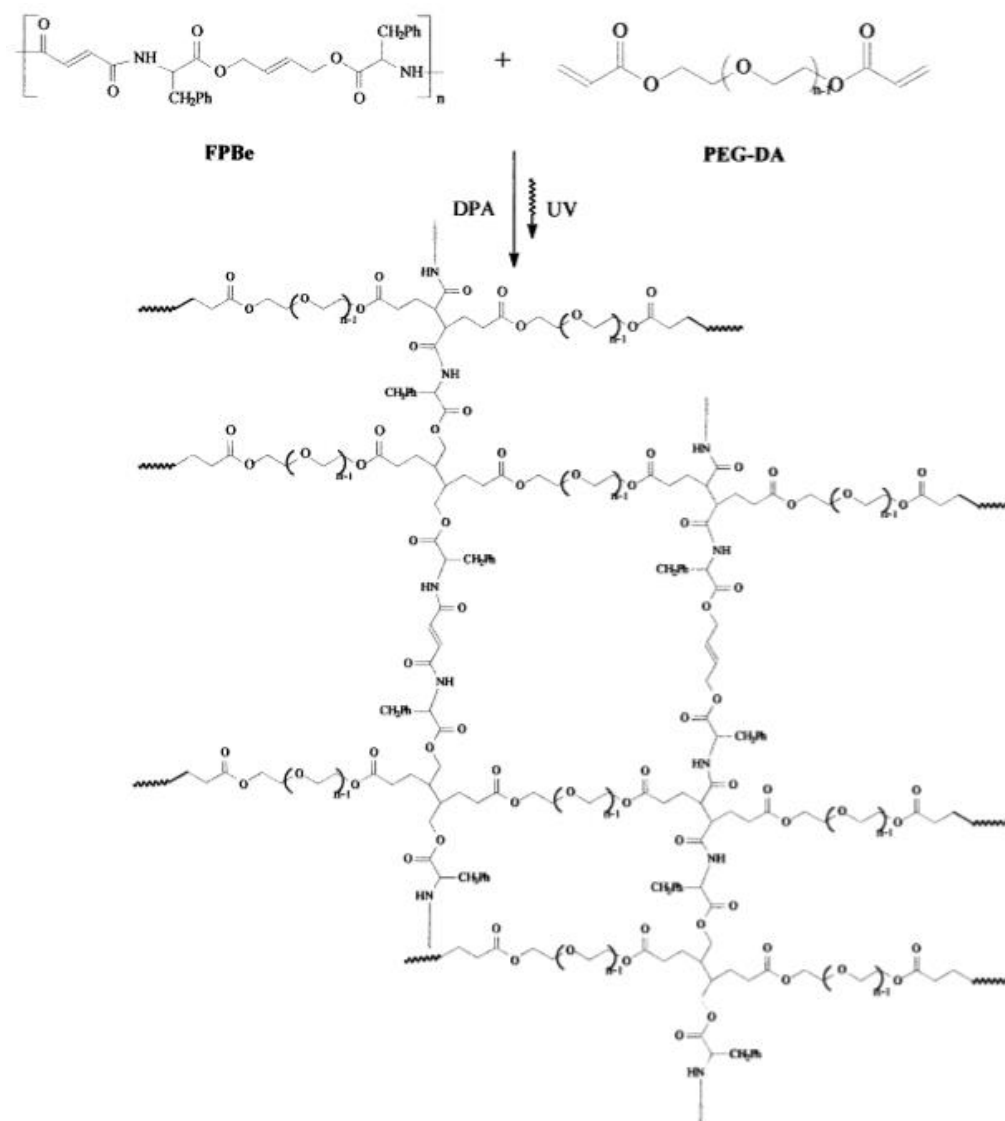


Figura 4: Esquema de la síntesis del UPEA-G amb una possible estructura final [9]

Segons el percentatge de FPBe i PEG-DA que s'utilitzi en la síntesis del UPEA-G variaran i molt les característiques del mateix. Per exemple, a major quantitat de FPBe, l'hidrogel resultant presenta radis de porus més petits, fet donat a que la densitat d'entrecreuament en la xarxa de l'hidrogel augmenta, formant una xarxa d'estructura més estreta reflectida en un mòdul de compressibilitat més alt i una menor capacitat d'inflament.

4. Metodologia utilitzada

Abans d'entrar en detall sobre la metodologia utilitzada i el desenvolupament del treball cal tenir una visió més general i breu sobre el mètode de simulació emprat en aquest treball de recerca.

Donada una matriu polimèrica de FPBe, la qual juntament amb un altre polímer conegut com a PEG-DA són les cadenes principals necessàries per a la síntesis del hidrogel biodegradable UPEA-G, s'ha equilibrat a diferents graus d'inflament i se li ha aplicat diversos camps elèctrics mitjançant la utilització de tècniques de modelatge molecular i simulacions computacionals gràcies a processadors d'alt rendiment i velocitats de càlcul elevades.

4.1. Modelatge molecular

El modelatge molecular és una eina que permet simular el comportament i l'evolució temporal de sistemes moleculars. Actualment aquest modelatge va intrínsecament associat als ordinadors, i és que la quantitat de càlculs que aquests permeten dur a terme millora innegablement l'abast de la grandària dels models moleculars accessibles. Així doncs, a partir de les eines de modelatge molecular es poden representar en 3D les molècules que conformen el sistema mitjançant l'entrada de les coordenades de cada àtom, les quals es poden obtenir a partir de les distàncies d'enllaç entre àtoms, els angles que formen tres àtoms enllaçats, i els angles diedres existents en la molècula. Tot això és possible gràcies al paquet d'AMBER [10], un conjunt de programes de modelatge molecular disponible pel sistema operatiu Linux el qual serà utilitzat per a l'elaboració d'aquest treball. Una vegada el sistema està correctament representat és quan entraran en joc les eines de simulació molecular.

En qualsevol modelització molecular s'ha de determinar l'energia del sistema a partir de les interaccions químiques que hi ha entre les diferents partícules (àtoms) que formen part del sistema. Aquestes interaccions químiques podrien obtenir-se a partir de la resolució de l'equació de Schrödinger, la qual permet determinar l'energia d'un sistema de partícules (electrons i nuclis atòmics) a partir de la suposició del comportament dual corpuscle-ona pels electrons del sistema (aproximació mecanicoquàntica).

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \left[\frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) \right] \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (\text{Eq. 3})$$

Malauradament, degut al gran nombre de partícules que intervenen en una matriu polimèrica hi ha moltes interaccions a resoldre, les quals no poden ser solucionades per la mecànica quàntica degut a la quantitat de temps que es necessitaria per a realitzar els càlculs. Els mètodes basats en la mecànica quàntica deuen la seva complexitat amb el nombre d'electrons en un determinat sistema i, encara que

es poguessin obviar gran part d'aquests electrons, encara quedarien moltíssimes partícules per calcular a partir de l'equació de Schrödinger. Per tal d'accelerar la determinació de l'energia d'un sistema molecular, en comptes de realitzar càlculs mecanicoquàntics, s'aproximen les diferents interaccions químiques per mitjà de funcions de potencial clàssiques entre partícules, les quals ignoren les interaccions electròniques i calculen l'energia d'un sistema com a funció de les posicions nuclears, estalviant una quantitat enorme de càlculs a base d'una sèrie de simplificacions i supòsits. Aquestes funcions basades en la mecànica clàssica (mecànica molecular) s'utilitzen quan la quantitat d'àtoms en el sistema és elevada ja que la mecànica quàntica requeriria una quantitat de temps elevadíssima.

La mecànica molecular es basa en un model relativament senzill d'interaccions moleculars obtingudes a partir de la mecànica clàssica, on els quatre tipus d'interaccions clau són les oscil·lacions de les distàncies d'enllaç entre àtoms, les oscil·lacions d'angles d'enllaç, els elements de torsió o les interaccions electrostàtiques, entre d'altres.

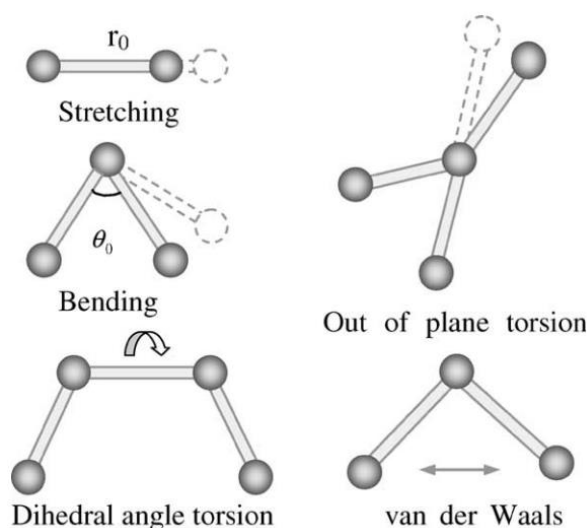


Figura 5: Tipus de interaccions moleculars [11]

Aquest conjunt d'interaccions provinents de la mecànica clàssica, conjuntament amb la seva parametrització per tal d'ajustar les funcions a les interaccions atòmiques reals, s'anomenen camps de força.

4.2. Camps de força

Primerament, abans d'entrar a realitzar les simulacions cal saber què és el que s'estarà fent i quin significat tenen els càlculs que s'aniran duent a terme. Per a tal fi, és d'obligat coneixement saber què són els camps de força i quina relació tindran amb el sistema. Descrits breument, els camps de força

són la manera que tenim de descriure les interaccions clàssiques entre partícules atòmiques d'un sistema concret.

Un camp de força pot contenir un llarg nombre de paràmetres encara que en el sistema d'estudi hi hagi poques molècules (Eq. 4). Els paràmetres com per exemple el r_{eq} , θ_{eq} , V_n , A_{ij} , B_{ij} , q_i , q_j , etc. són diferents per a cada partícula o conjunt de partícules. Així doncs, parametritzar un camp de força no és una tasca trivial, sinó que requereix d'un gran esforç i dedicació. Amb tot això, el bon rendiment d'un camp de força es veurà afectat principalment pels elements de torsió i les interaccions electrostàtiques, així que és raonable invertir més temps en l'optimització d'aquests dos paràmetres abans que dedicar-lo en d'altres com les oscil·lacions de les distàncies d'enllaç o les oscil·lacions d'angles d'enllaç.

La transferibilitat és també un element clau de qualsevol camp de força ja que permet extrapolar els paràmetres desenvolupats i testejats en un relativament petit nombre de casos a un ventall de problemes molt més ampli. A més a més, els paràmetres desenvolupats a partir d'informació en molècules petites poden ser utilitzats per estudiar molècules molt més llargues com els polímers, com és el cas que ocupa aquest treball.

Situant ja el concepte de què són els camps de força és moment de mencionar quins tipus de camps de força s'implementaran en el nostre sistema d'estudi. Per descriure les diferents interaccions entre els àtoms del polímer i dels ions del nostre sistema s'utilitzarà el GAFF (General Amber Force Field) [12], la funció clàssica del qual es mostra en l'Eq. 4.

$$E_{pair} = \sum_{bonds} K_r (r - r_{eq})^2 + \sum_{angles} K_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 + \sum_{dihedrals} \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi - \gamma)] + \sum_{i < j} \left[\frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{R_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{\epsilon R_{ij}} \right] \quad (Eq. 4)$$

El GAFF permet caracteritzar els àtoms de carboni, hidrogen, oxigen i nitrogen del polímer FPBe de manera genèrica en funció de la hibridació i/o tipus de grup funcional on es trobin. En canvi, per l'aigua s'utilitzarà un camp de força específic com és el TIP3P [13], el qual agafa cada una de les molècules d'H₂O com a triangles isòsceles on els angles i distàncies d'enllaç de cada triangle són inamovibles, un camp de força més simple que el GAFF però que té els requisits més que suficients per dur a terme satisfactòriament les simulacions al llarg d'aquest projecte.

4.3. Dinàmiques moleculars

La dinàmica molecular és un mètode de simulació computacional utilitzat per l'estudi dels moviments físics d'àtoms i molècules. Els àtoms i les molècules poden interactuar durant un temps determinat, donant una idea de l'evolució dinàmica del sistema. Així doncs, les trajectòries dels àtoms i de les molècules venen determinades per la resolució numèrica de les equacions de moviment de Newton, on les forces entre partícules i les seves energies potencials són calculades utilitzant potencials interatòmics o camps de força. L'equació diferencial de Newton és la següent:

$$\frac{d^2 x_i}{dt^2} = \frac{F_{x_i}}{m_i} \quad (\text{Eq. 5})$$

D'aquesta manera, la integració de les lleis de moviment de Newton donen una trajectòria que especifica com les posicions i velocitats de les partícules varien amb el pas del temps [14]. Així doncs, és lògic preguntar-se quina seria la longitud de la trajectòria de dinàmica molecular òptima per a cada simulació del nostre sistema. Doncs bé, no n'hi ha cap d'acotada, i és que el temps entre càlcul i càlcul dependrà principalment de cada sistema concret. Un paràmetre important és el pas de temps d'integració numèrica, Δt . Si el Δt és massa petit això farà que la trajectòria obtinguda sigui massa petita per a ser interpretada correctament. Però la utilització de Δt massa llarg pot donar lloc a l'aparició d'inestabilitats en la integració de l'algoritme degudes a la superposició d'altres energies entre àtoms (col·lisions). Aquestes inestabilitats generaran violacions de les lleis de la física i poden acabar saturant el programa degut al desbordament numèric, fent que els càlculs fallin en un punt i no es pugui continuar avançant. El Δt més utilitzat per aquest tipus de simulacions està en l'entorn d'un o dos femtosegons ($\text{fs} = 10^{-15} \text{ s}$), essent les trajectòries totals integrades de l'ordre de 20 a 50 ns ($\text{ns} = 10^{-9} \text{ s}$).

4.4. Sistema a simular

En l'última secció d'aquest punt es presentarà el mètode seguit per a la realització de cadascuna de les simulacions efectuades. És d'especial necessitat mencionar que tots els càlculs han estat executats en un clúster extern d'ordinadors d'alt rendiment ja que un ordinador convencional tardaria massa temps en obtenir els mateixos resultats.

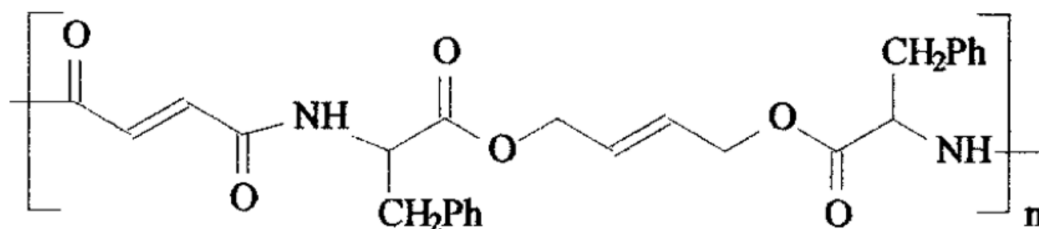


Figura 6: Representació esquemàtica del FPBe

El polímer a simular està format per una malla de quatre molècules de FPBe amb 60 monòmers, o altrament anomenats residus, cada un. El monòmer del FPBe conté, com es pot observar en la imatge superior, un parell de grups carbonil, un parell de grups èster, un parell de grups fenil i un parell d'àtoms de nitrogen que doten d'una certa polaritat al monòmer.

Així doncs, es partia del polímer representat de forma periòdica en capses cúbiques. Inicialment, per tal d'estabilitzar l'estructura inicial, al polímer se li efectua una primera minimització, un parell d'escalfaments i un equilibrat del sistema al buit. En aquest precís moment és on comença el treball que prossegueix.

Una vegada equilibrades les diverses cadenes del FPBe es passa a la introducció de les molècules d'aigua. Aquí entra en joc l'anomenat inflament, que és un increment del volum de material del sistema degut a l'absorció del solvent, en aquest cas, l'aigua.

$$Inflament = \frac{W_{pes\ polimer\ inflat} - W_{pes\ polimer}}{W_{pes\ polimer}} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 6})$$

Com més molècules d'aigua s'incorporin més separades quedaran les molècules del polímer, ocupant doncs més espai. En un primer instant es va considerar afegir un 150% de molècules d'aigua al sistema, però per tal d'observar el comportament del sistema sota diferents graus d'inflament i comparar els valors sota diferents camps elèctrics, es van realitzar addicions d'aigua del 200%, 300% i 400%. Tot el que ve a continuació s'ha fet en paral·lel per les quatre concentracions d'aigua.

4.5. Protocol de simulació

Una vegada incloses les molècules d'aigua s'optimitza energèticament el sistema obtenint un conjunt de coordenades que fa mínima l'energia d'interacció entre les diferents partícules atòmiques del sistema, on el sistema convergeix en un mínim local d'estabilitat. Posteriorment es realitza un escalfament per tal d'activar el sistema i donar-li l'energia cinètica adequada a la temperatura de simulació, que en el nostre cas és la temperatura ambient de 298 K. Per a assolir-la es realitza una sèrie curta d'escalfament en diferents passos. Primer es fa un escalfament de 0 K a 50 K per tal de no aplicar

un escalfament massa radical que faci trontollar tot el sistema i porti a la fallida dels càlculs. Seguidament es prossegueix a portar el sistema dels 50 K als 298 K mitjançant un segon escalfament, temperatura a la qual romandrà per la resta del procediment.

A continuació s'equilibra tot el sistema (les cadenes de FPBe i les molècules d'aigua) a pressió constant fins assolir una densitat constant. Finalment, el conjunt equilibrat es deixa evolucionar a volum constant per obtenir la trajectòria de producció i es van recollint les coordenades del sistema cada 0,02 ns (20 ps) per tal d'analitzar les dades correctament.

A partir de les trajectòries de producció es poden observar els diferents ponts d'hidrogen que es formen en una mateixa cadena de FPBe, els que es formen entre cadenes de FPBe i els que es formen entre cadenes de FPBe i molècules d'aigua. De les trajectòries també es poden extreure altres resultats que mostren el comportament fisicoquímic del sistema, els quals es veuran més endavant en la corresponent secció, on es representaran mitjançant taules, gràfiques i imatges, entre d'altres paràmetres comparatius, en funció del grau d'inflament.

A partir d'aquest punt s'aprofiten els diferents sistemes equilibrats amb aigua per tal d'introduir-hi els ions (electròlit) i estudiar la seva mobilitat sota diferents camps elèctrics. En aquest cas, els ions introduïts seran de la sal clorur de sodi, on els ions es dissocien fàcilment. La quantitat d'ions afegits dependrà de les concentracions que es vulguin tenir. En el cas que ens ocupa es va decidir tenir una concentració 0,1 M, i per tal de saber quants cations i anions s'havien d'afegir es va haver de fer el següent càlcul:

$$\frac{0,1 \text{ mol ions}}{1 \text{ L H}_2\text{O}} \cdot \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ molèc ions}}{1 \text{ mol ions}} \cdot \frac{1 \text{ L H}_2\text{O}}{1000 \text{ g H}_2\text{O}} \cdot \frac{18 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ molèc H}_2\text{O}} =$$

$$= \frac{0,0018 \text{ molècules ions}}{1 \text{ molècula H}_2\text{O}} \quad (\text{Eq. 7})$$

Així doncs, sabent les molècules d'aigua introduïdes al sistema es podrà determinar de manera senzilla la quantitat d'ions a afegir. Es continua amb la incorporació d'aquests ions a la nostra capsja periòdica de treball, els quals queden repartits aleatòriament, i es repeteix un procediment molt similar a l'esmentat anteriorment.

Una altra vegada cal procedir a realitzar una minimització del sistema i portar-lo a un mínim local. Es realitzaran els dos escalfaments de la mateixa manera en què s'han fet amb el sistema amb aigua però sense ions, amb un primer escalfament de 0 K a 50 K i un segon escalfament de 50 K a 298 K. Seguidament es realitza l'equilibrat, per tal de deixar el conjunt de cadenes de polímer, molècules d'aigua i ions a punt per a realitzar les últimes produccions.

El pas final consisteix en fer una producció deixant evolucionar el sistema lliurement. Partint de les posicions de tots els àtoms després d'aquesta lliure evolució es porten a terme les aplicacions de camps elèctrics. Amb la finalitat de tenir diversos resultats i tenir una mostra més convincent per elaborar unes correctes conclusions, a cada concentració d'aigües s'hi apliquen cinc camps elèctrics diferents: 0,001 V/nm, 0,03 V/nm, 0,3 V/nm, 1 V/nm i 3 V/nm. Segons la intensitat del camp elèctric s'espera que els ions es comportin d'una manera diferent, potser afectant també a les cadenes de FPBe i molècules d'aigua. Cal remarcar que com que el programa de simulació AMBER no contempla les unitats de camp elèctric de V/nm s'ha hagut de fer un canvi d'unitats per tal d'adequar el problema al fitxer per acabar obtenint les unitats amb les quals treballa:

$$\begin{aligned} \frac{V}{nm} &= \frac{V}{nm} \cdot \frac{nm}{10 \text{ \AA}} \cdot \frac{J}{V \cdot C} \cdot \frac{0,00023885 \text{ kcal}}{J} \cdot \frac{C}{6,242 \cdot 10^{18} e^-} \cdot \frac{6,022 \cdot 10^{23} e^-}{mol e^-} \\ &= \frac{2,3 \cdot 10^{-3} \text{ kcal}}{\text{Å} \cdot mol e^-} \end{aligned} \quad (\text{Eq. 8})$$

D'aquesta manera cal multiplicar cadascun dels cinc valors de camp elèctric esmentats pel valor obtingut per tal de realitzar el canvi d'unitats. Amb això s'aconsegueixen cinc posicions finals per cadascuna de les concentracions d'aigua, i es segueix amb l'extracció i anàlisi de resultats corresponent.

Resumidament, aquests seran els 5 estudis que seran degudament analitzats amb profunditat una vegada s'obtinguin els resultats:

- Energies lliures de solvatació: s'observarà la variació de les energies lliures de solvatació segons el grau d'inflament del sistema. El concepte de solvatació és el procés de formació d'interaccions entre molècules d'un dissolvent (en el cas present, molècules d'aigua) i molècules o ions d'un solut (en el cas present, la xarxa polimèrica de FPBe i els ions sodi i clorur). Aquesta energia lliure del sistema serà calculada mitjançant dos mètodes: Poisson Boltzmann i Generalized Born. El primer és el mètode més complex. Es tracta d'una equació no-lineal que resol exactament pel camp electrostàtic d'una distribució de càrrega en un dielèctric l'energia lliure de solvatació del sistema, però a un preu computacional molt alt [15]. D'altra banda, el mètode Generalized Born és una versió simplificada del mètode Poisson Boltzmann, on es fa l'aproximació de considerar el solvent com a un material dielèctric continu i el solut com a esferes amb una constant dielèctrica interna diferent de la del solvent. Aquest mètode és molt més ràpid i computacionalment assequible, però evidentment no s'obtidran valors tan exactes ni reals com amb el mètode de Poisson Boltzmann.
- Nombre de ponts d'hidrogen: seran comptats i anotats els ponts d'hidrogen que hi hagi en el sistema. Per a tal finalitat es comptabilitzaran per separat els ponts d'hidrogen entre la malla polimèrica i l'aigua, i els presents entre àtoms de la mateixa malla polimèrica. Amb aquest

anàlisi es vols observar si el grau d'inflament o el camp elèctric afecten a l'estructura del polímer veient com es formen i desapareixen ponts d'hidrogen segons el sistema en qüestió.

- Distància d'enllaç de pont d'hidrogen: s'observaran les diverses distàncies dels enllaços de pont d'hidrogen segons els àtoms implicats. Es podrà observar si els diferents graus d'inflament aconseguixen deformar notablement les distàncies entre els àtoms que formen els ponts d'hidrogen o bé si els ponts d'hidrogen romanen inalterats.
- Vectors d'enllaços polars: donen l'orientació dels grups funcionals polars de la molècula a partir de l'estudi de l'evolució dels seus vectors d'enllaç. D'aquesta manera es calcularà el percentatge del desplaçament de cadascun dels enllaços dels grups funcionals polars de la malla polimèrica respecte la distància estàndard d'aquests enllaços. Es valorarà la deformació de la xarxa polimèrica segons el grau d'inflament i els camps elèctrics aplicats.
- Difusió dels ions: s'analitzarà la mobilitat dels ions fent variar els camps elèctrics i els graus d'inflament del sistema. Aquesta propietat serà estudiada a partir de la variació del coeficient de difusió de cada sistema, en especial la component X d'aquest coeficient, del qual se'n representaran diverses gràfiques per poder valorar la difusió tan dels ions sodi com dels ions clorur variant els graus d'inflament i les intensitats dels diferents camps elèctrics aplicats.

5. Anàlisi de resultats

Una vegada assolits els coneixements necessaris i saber què s'ha dut a terme cal analitzar els resultats obtinguts. Com s'ha presentat anteriorment, el sistema de partida comptava amb les cadenes de polímer FPBe ja representades mitjançant AMBER, una feina que no ha estat objecte d'aquest treball.

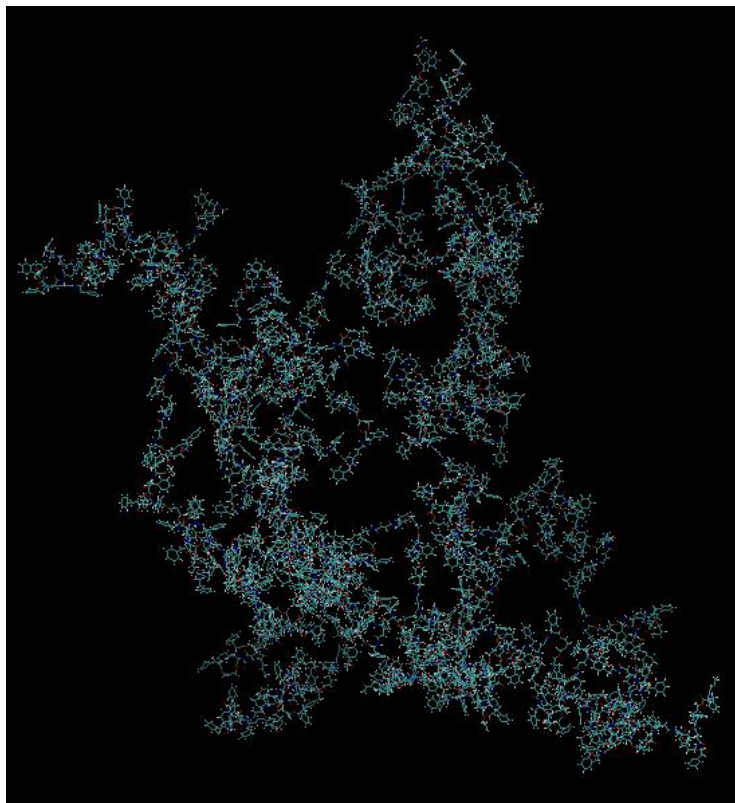


Figura 7: Representació de la malla polimèrica de FPBe

Amb aquest punt de partida s'incorporen les molècules d'aigua, feina difícil ja que al incorporar les molècules d'aigua per procedir a realitzar les minimitzacions i equilibrat del sistema, aquest queda força desestabilitzat. Així doncs, aquest és l'aspecte que té el sistema conformat per les cadenes de polímer i les molècules d'aigua que provoquen l'inflament del polímer, concepte ja vist anteriorment.

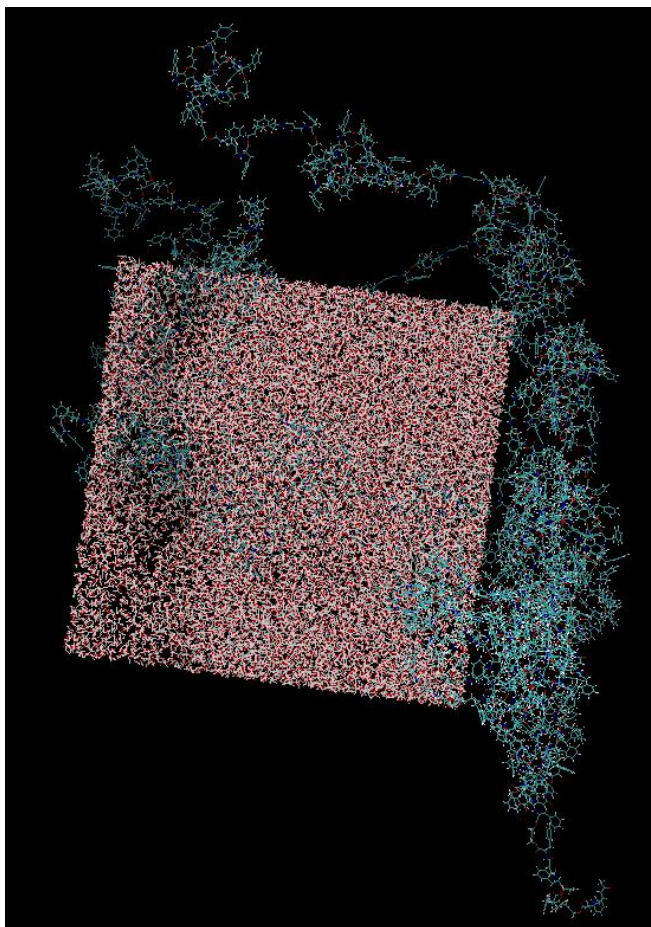


Figura 8: Representació de la malla polimèrica i la caixa d'aigua que delimita el sistema d'estudi

Finalment es passa a la introducció dels ions, que han estat incorporats en base a la quantitat de molècules d'aigua existents en cadascuna de les concentracions d'aigua del sistema i al factor de conversió vist en la metodologia (Eq. 7):

Percentatge d'aigua	Nº molècules d'aigua	Nº molècules d'ió
150	3723	7
200	6629	12
300	12749	23
400	18993	35

Taula 3: Quantitat de molècules d'aigua i de ions presents en cadascun dels quatre sistemes

Seguint aquest patró, els ions són introduïts aleatòriament en cadascun dels sistemes, distribuïts de manera espaïada en la nostra caixa d'estudi mitjançant el Cpptraj [16], un dels programes del paquet d'AMBER. Aquest és el punt de partida per després realitzar les produccions amb camp elèctric, on s'analitzarà el comportament del sistema i en especial el dels ions per a treure'n conclusions.

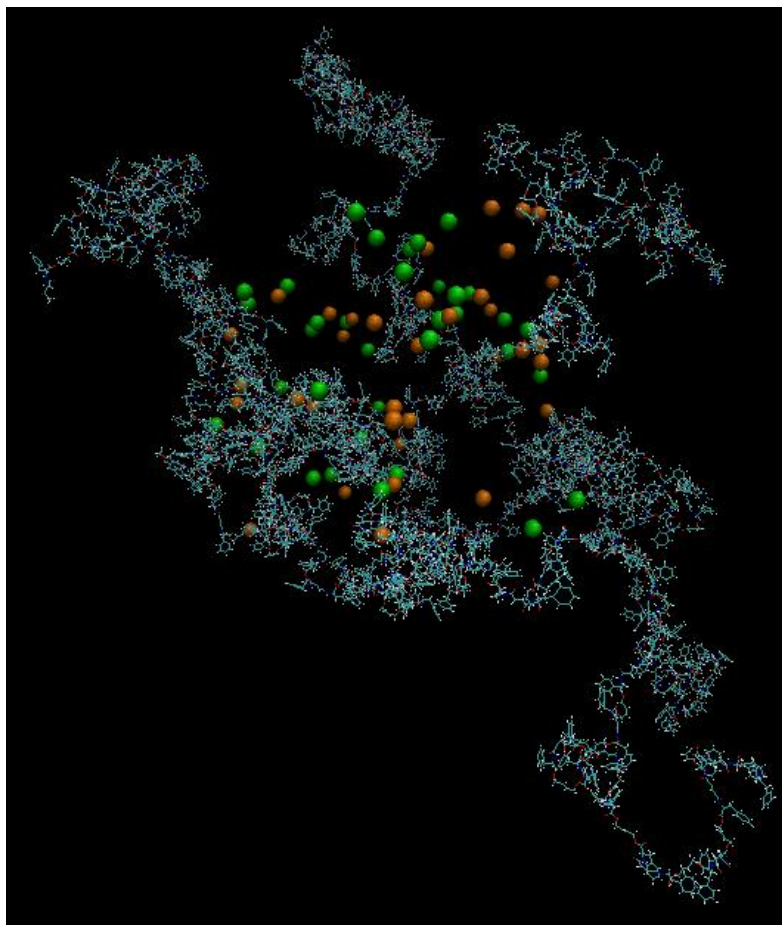


Figura 9: Representació del sistema d'estudi amb ions de sodi (esferes taronges) i ions de clor (esferes verdes), on les molècules d'aigua han estat ocultades per a poder observar millor els ions presents

5.1. Energies lliures de solvatació

El primer a observar del nostre sistema després de deixar-lo evolucionar lliurement són les energies lliures de solvatació. Per a tal finalitat, es representa una taula i una gràfica comparant els diferents valors de les diverses energies lliures de solvatació per a cadascuna de les concentracions d'aigua afegides al sistema inicial.

Des d'aquest moment s'utilitzarà una nomenclatura abreviada per fer referència a cadascun dels sistemes, on la diferència entre els mateixos és la quantitat d'addició de molècules d'aigua per valorar si els diferents inflaments del polímer afecten a la dinàmica del sistema. Quan es parli del sistema 150 és que es fa referència al sistema amb un grau d'inflament de 150, és a dir, on s'ha afegit un 150% de molècules d'aigua en pes, i així pels altres tres sistemes restants.

Es tenen tabulades les energies lliures de solvatació de cadascun dels sistemes amb diferents graus d'inflament, així com les desviacions estàndard de cadascuna d'elles. Hi ha dos mètodes de càlcul d'aquestes energies lliures de solvatació, sent la primera calculada pel mètode *Generalized Born* i la segona per *Poisson Boltzmann*, i es presentaran ambdues en la següent taula i gràfica.

Grau d'inflament del sistema	Energia lliure de solvatació pel mètode Generalized Born (kcal/mol)	Energia lliure de solvatació pel mètode Poisson Boltzmann (kcal/mol)	Desviació estàndard pel mètode Generalized Born (kcal/mol)	Desviació estàndard pel mètode Poisson Boltzmann (kcal/mol)
150	-4624,7316	-3316,2798	207,0794	438,1664
200	-4703,7273	-3291,9414	123,0624	242,6474
300	-4581,2808	-2957,0977	72,8756	130,0601
400	-4599,6191	-2940,9299	86,6609	139,2334

Taula 4: Energies lliures de solvatació dels diferents sistemes estudiats

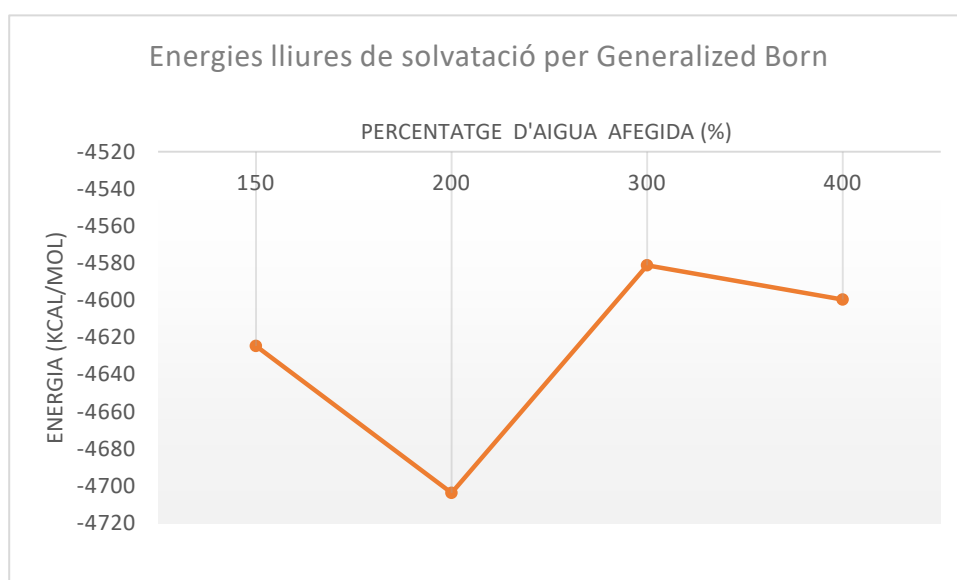


Figura 10: Energies lliures de solvatació calculades pel mètode Generalized Born pels diferents graus d'inflament

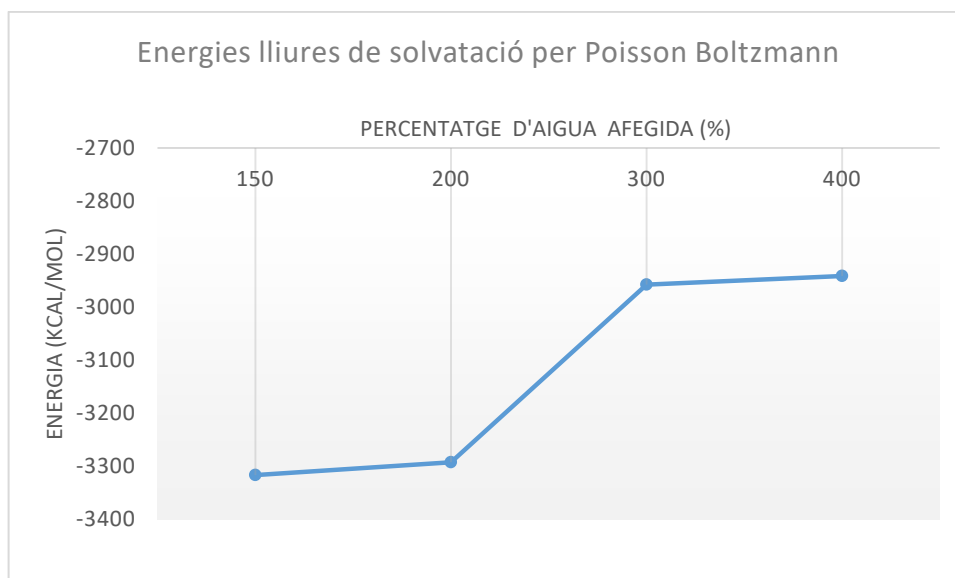


Figura 11: Energies lliures de solvatació calculades pel mètode Poisson Boltzmann pels diferents graus d'inflament

S'observa una petita tendència a augmentar l'energia lliure de solvatació a mesura que augmenta el grau d'inflament (veure Figura 10 i Figura 11). Així doncs, es té un petit augment de 25,1 kcal/mol (0,5 %) per l'energia lliure de solvatació calculada per l'aproximació Generalized Born, i un augment de 375,3 kcal/mol (1,1 %) per l'aproximació Poisson Boltzmann.

Hom esperava una major influència del grau d'inflament en l'energia lliure de solvatació donat l'augment de volum important del sistema degut a l'aigua absorbida per la matriu polimèrica, però l'energia lliure de solvatació no es veu gairebé modificada. Això vol dir que la superfície mullada de polímer roman més o menys constant o bé té una lleugera tendència a disminuir i tota l'aigua afegida s'utilitza per augmentar el volum de les cavitats ja existents sense afegir-ne de noves.

5.2. Variació dels ponts d'hidrogen

És també un objectiu del present treball valorar la variabilitat dels ponts d'hidrogen a cada sistema segons la concentració d'aigua i segons la presència de camps elèctrics. Per a tal finalitat s'ha fet un recompte dels ponts d'hidrogen en cadascuna de les simulacions que han estat presents en més de la meitat del temps de cada simulació, ja que a mesura que el sistema evoluciona els ponts d'hidrogen es fan i es desfan, produint nous ponts d'hidrogen.

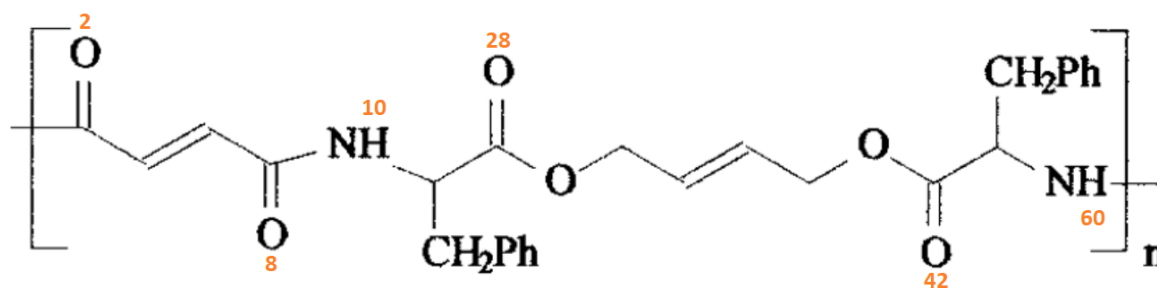


Figura 12: Representació esquemàtica d'un monòmer de FPBe amb els oxígens dels grups carbonil i els hidrògens amb els quals es formaran alguns ponts d'hidrogen enumerats

D'aquesta manera, els enllaços entre àtoms polars del polímer (acceptor) i els hidrògens enllaçats a àtoms polars (donador) venen descrits en les taules 5 a 11, on cada àtom de cada residu vindrà indicat segons la ordenació en la cadena del monòmer, i on cada molècula de FPBe consta de 60 monòmers. Així doncs, per exemple, el O8 del FPB_209 correspondria a l'àtom d'oxigen en la posició 8 (veure Figura 12) del residu de FPBe número 209. Primerament es presenten els ponts d'hidrogen entre residus de FPBe dels sistemes amb una addició del 150, 200, 300 i 400% d'aigua i del de 150% aplicant els camps elèctrics de 0,001 V/nm, 0,3 V/nm i 3 V/nm.

Acceptor	Donador	Residus	Enllaç	Unitats repetides
O2	H10	Mateixos	Intramolecular	43
O8	H60	Consecutius	Intramolecular	32
O42	H60	Consecutius	Intramolecular	1
O42	H10	FPB_4 & FPB_213	Intermolecular	1
O2	H60	FPB_197 & FPB_194	Intramolecular	1
O2	H60	FPB_38 & FPB_36	Intramolecular	1
O8	H60	Mateixos	Intramolecular	1
O2	H60	FPB_148 & FPB_145	Intramolecular	1
O2	H10	FPB_208 & FPB_206	Intramolecular	1
O2	H10	Consecutius	Intramolecular	1

Taula 5: Ponts d'hidrogen entre residus de FPBe en el sistema amb addició del 150% d'aigua

Acceptor	Donador	Residus	Enllaç	Unitats repetides
O2	H10	Mateixos	Intramolecular	39
O8	H60	Consecutius	Intramolecular	26
O2	H60	FPB_105 & FPB_149	Intermolecular	1
O2	H60	FPB_76 & FPB_74	Intramolecular	1

Taula 6: Ponts d'hidrogen entre residus de FPBe en el sistema amb addició del 200% d'aigua

Acceptator	Donador	Residus	Enllaç	Unitats repetides
O2	H10	Mateixos	Intramolecular	35
O8	H60	Consecutius	Intramolecular	32
O42	H60	FPB_154 & FPB_112	Intermolecular	1
O28	H60	FPB_161 & FPB_110	Intermolecular	1
O8	H60	Mateixos	Intramolecular	1
O28	H10	Consecutius	Intramolecular	1
O28	H10	FPB_10 & FPB_95	Intermolecular	1
O8	H10	FPB_145 & FPB_106	Intermolecular	1

Taula 7: Ponts d'hidrogen entre residus de FPBe en el sistema amb addició del 300% d'aigua

Acceptator	Donador	Residus	Enllaç	Unitats repetides
O2	H10	Mateixos	Intramolecular	32
O8	H60	Consecutius	Intramolecular	15
O2	H60	FPB_145 & FPB_104	Intermolecular	1
O42	H60	Consecutius	Intramolecular	1
O28	H10	FPB_210 & FPB_88	Intermolecular	1
O8	H60	FPB_238 & FPB_234	Intramolecular	1
O8	H60	Mateixos	Intramolecular	1
O2	H60	Mateixos	Intramolecular	1
O42	H60	FPB_204 & FPB_202	Intramolecular	1

Taula 8: Ponts d'hidrogen entre residus de FPBe en el sistema amb addició del 400% d'aigua

Acceptator	Donador	Residus	Enllaç	Unitats repetides
O2	H10	Mateixos	Intramolecular	43
O8	H60	Consecutius	Intramolecular	32
O42	H60	Consecutius	Intramolecular	2
O28	H10	FPB_87 & FPB_212	Intermolecular	1
O2	H10	FPB_208 & FPB_206	Intramolecular	1
O2	H60	FPB_148 & FPB_165	Intramolecular	1

Taula 9: Ponts d'hidrogen entre residus de FPBe en el sistema amb addició del 150% d'aigua i camp elèctric de 0,001 V/nm

Acceptator	Donador	Residus	Enllaç	Unitats repetides
O2	H10	Mateixos	Intramolecular	43
O8	H60	Consecutius	Intramolecular	32
O28	H10	FPB_87 & FPB_212	Intermolecular	1
O2	H60	FPB_148 & FPB_145	Intramolecular	1
O2	H10	FPB_208 & FPB_206	Intramolecular	1
O42	H10	FPB_95 & FPB_97	Intramolecular	1
O42	H60	FPB_196 & FPB_194	Intramolecular	1
O8	H60	FPB_133 & FPB_21	Intermolecular	1
O2	H60	FPB_96 & FPB_215	Intermolecular	1
O28	H60	FPB_18 & FPB_129	Intermolecular	1
O8	H60	FPB_23 & FPB_134	Intermolecular	1

Taula 10: Ponts d'hidrogen entre residus de FPBe en el sistema amb addició del 150% d'aigua i camp elèctric de 0,3 V/nm

Acceptator	Donador	Residus	Enllaç	Unitats repetides
O2	H10	Mateixos	Intramolecular	28
O8	H60	Consecutius	Intramolecular	38
O2	H60	FPB_60 & FPB_56	Intramolecular	1
O8	H10	FPB_130 & FPB_17	Intermolecular	1
O2	H60	Mateixos	Intramolecular	1
O28	H60	Consecutius	Intramolecular	1
O42	H60	Consecutius	Intramolecular	1
O28	H60	FPB_189 & FPB_194	Intramolecular	1

Taula 11: Ponts d'hidrogen entre residus de FPBe en el sistema amb addició del 150% d'aigua i camp elèctric de 3 V/nm

Vistos els ponts d'hidrogen entre residus del polímer, cal també fixar-se en els ponts d'hidrogen formats entre cadenes del polímer i les molècules d'aigua del sistema, on el donador del pont d'hidrogen sempre serà un dels hidrògens de l'aigua.

Acceptator	Donador	Unitats repetides
O2	H	43
O8	H	39
O28	H	37
O42	H	35

Taula 12: Ponts d'hidrogen entre FPBe i molècules d'aigua en el sistema amb addició del 150% d'aigua

Acceptator	Donador	Unitats repetides
O2	H	55
O8	H	62
O28	H	63
O42	H	67

Taula 13: Ponts d'hidrogen entre FPBe i molècules d'aigua en el sistema amb addició del 200% d'aigua

Acceptor	Donador	Unitats repetides
O2	H	68
O8	H	59
O28	H	67
O42	H	69

Taula 14: Ponts d'hidrogen entre FPBe i molècules d'aigua en el sistema amb addició del 300% d'aigua

Acceptor	Donador	Unitats repetides
O2	H	48
O8	H	54
O28	H	57
O42	H	50

Taula 15: Ponts d'hidrogen entre FPBe i molècules d'aigua en el sistema amb addició del 400% d'aigua

Acceptor	Donador	Unitats repetides
O2	H	29
O8	H	24
O28	H	34
O42	H	30

Taula 16: Ponts d'hidrogen entre FPBe i molècules d'aigua en el sistema amb addició del 150% d'aigua i camp elèctric de 0,001 V/nm

Acceptor	Donador	Unitats repetides
O2	H	38
O8	H	37
O28	H	43
O42	H	41

Taula 17: Ponts d'hidrogen entre FPBe i molècules d'aigua en el sistema amb addició del 150% d'aigua i camp elèctric de 0,3 V/nm

Acceptor	Donador	Unitats repetides
O2	H	38
O8	H	40
O28	H	42
O42	H	34

Taula 18: Ponts d'hidrogen entre FPBe i molècules d'aigua en el sistema amb addició del 150% d'aigua i camp elèctric de 3 V/nm

D'aquesta manera es pot fer un recompte resumint tots els ponts d'hidrogen existents en cadascun del sistema en una taula resum, on serà més fàcil de veure les diferències entre els diversos sistemes simulats:

	150% d'aigua	200% d'aigua	300% d'aigua	400% d'aigua	150% d'aigua i camp elèctric de 0,001 V/nm	150% d'aigua i camp elèctric de 0,3 V/nm	150% d'aigua i camp elèctric de 3 V/nm
Ponts d'hidrogen entre residus de FPBe	83	67	73	54	80	84	72
Ponts d'hidrogen entre FPBe i molècules d'aigua	154	247	263	209	117	159	154

Taula 19: Ponts d'hidrogen formats en cadascun dels sistemes analitzats

S'observa com hi ha una tendència descendent dels ponts d'hidrogen entre residus de FPBe conforme augmenta el percentatge en aigua del sistema, i en contra hi ha una tendència ascendent dels ponts d'hidrogen entre cadenes de FPBe i molècules d'aigua. Aquest fet és degut a que a mesura que augmenta el percentatge d'aigua en el sistema, també hi ha un major inflament i l'aigua pot accedir a més parts de la malla polimèrica, distanciant les branques de la malla polimèrica trencant alguns d'aquests ponts d'hidrogen entre residus de FPBe, però per contra augmenta la interacció entre la malla polimèrica i l'aigua, donant com a resultat un increment del nombre de ponts d'hidrogen entre molècules d'aigua i àtoms de la malla polimèrica.

Pel que fa als camps elèctrics no sembla que hi hagi una tendència gaire definida, d'aquí que només s'hagi fet l'estudi de tres camps elèctrics dels cinc simulats de només una de les quatre addicions d'aigua. Tot i això, tenint en compte que un camp de 0,001 V/nm és pràcticament negligible, es pot dir que a mesura que augmenta el camp elèctric disminueixen les interaccions internes degut a que el camp elèctric distorsiona estructuralment la malla polimèrica, fent que disminueixin els ponts d'hidrogen interns deixant lloc a la creació de més ponts d'hidrogen entre molècules d'aigua i oxígens de la malla polimèrica de FPBe.

5.3. Distribució dels ponts d'hidrogen

És també d'interès saber quines distàncies hi ha entre els àtoms que conformen cadascun dels ponts d'hidrogen vistos en l'anàlisi anterior. Per a tal objectiu s'han realitzat anàlisis àtom a àtom, sistema a sistema, per a poder comparar la variació d'aquestes distàncies segons el sistema analitzat. D'aquesta manera només seran analitzats els sistemes amb inflament però sense ions. S'ha escollit representar gràficament en l'Annex (A1) només les distàncies d'enllaç entre O2-H10 i O8-H60 ja que són els ponts

d'hidrogen més repetits en els quatre sistemes, així com també les distàncies entre els oxígens dels grups carbonil del FPBe (O2, O8, O28 i O42) i les molècules d'aigua. Exactament les gràfiques no mostren distàncies d'enllaç, sinó la probabilitat de que a una determinada distància hi hagi l'àtom especificat. Així doncs, en els pics més alts és on es troben majoritàriament els àtoms a aquesta distància de l'àtom de referència, donant una idea de la distribució dels ponts d'hidrogen i quines distàncies hi ha entre els àtoms que els conformen.

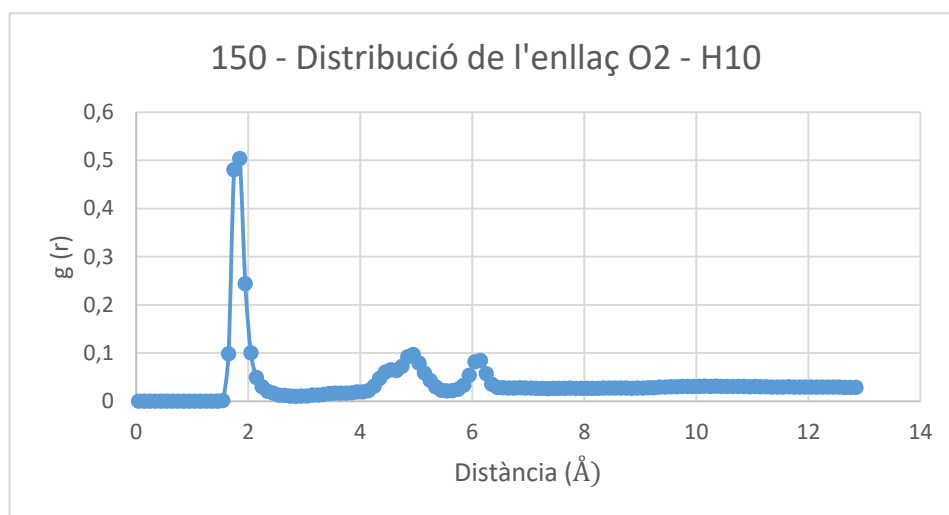


Figura 13: Distribució enllaç O2-H10 sistema 150% aigua

Les funcions de distribució radial $g(r)$ solen tenir l'aspecte que es mostra en la Figura 13. En l'eix d'abscisses es quantifica la distància a la qual es valora la probabilitat de trobar l'àtom amb el qual genera el pont d'hidrogen respecte l'àtom de referència, i en l'eix d'ordenades està la funció probabilística $g(r)$, on com més elevat sigui aquest valor, major probabilitat hi haurà de trobar l'altre àtom que conforma el pont d'hidrogen amb l'àtom de referència a la distància donada. A continuació es tabulen les distàncies de probabilitat màxima que ens donen els valors màxims de pic de cadascuna de les gràfiques que han estat representades a l'Annex (A1) per tenir una idea acurada de com es deformen tots els ponts d'hidrogen segons el grau d'inflament existent.

Tipus d'enllaç	Addició d'aigua al sistema (%)	Distància de probabilitat màxima (Å)
O2 – H10	150	1,85
	200	1,85
	300	1,75
	400	1,85
O8 – H60	150	1,75
	200	1,75

	300	1,75
	400	1,85
O2 – H60	150	3,15
	200	3,15
	400	3,15
O42 – H60	150	2,65
	300	2,65
	400	2,65
O28 – H10	300	2,65
	400	2,65
O28 – H60	300	1,95
O8 – H10	300	3,15
O2 – aigua	150	1,75
	200	1,75
	300	1,75
	400	1,75
O8 – aigua	150	1,75
	200	1,75
	300	1,75
	400	1,75
O28 – aigua	150	1,75
	200	1,75
	300	1,75
	400	1,75
O42 – aigua	150	1,75
	200	1,75
	300	1,75
	400	1,85

Taula 20: Distàncies més probables dels ponts d'hidrogen

Caldria esperar que, a major inflament, majors fossin les distàncies d'enllaç de pont d'hidrogen ja que les molècules d'aigua tiben el sistema fent que les cadenes de la malla polimèrica es separin, però amb prou feines és apreciable. És observable aquest fet entre els àtoms O8 i H60 del propi FPBe, on en un 400% d'addició d'aigua la distància del pont d'hidrogen augmenta lleugerament. Tanmateix, però, el que s'observa és la distància mitja més probable dels enllaços de pont d'hidrogen que hi ha en la molècula a cada grau d'inflament. És interessant destacar l'aparició de diversos ponts d'hidrogen al augmentar el grau d'inflament que no apareixien anteriorment. Això és degut a la deformació de la malla polimèrica per encabir un major nombre de molècules d'aigua en el seu interior. Per altra banda també es té la presència de ponts d'hidrogen amb les molècules de solvent veïnes als àtoms més polars del monòmer a distàncies de 1,75 Å quan aquesta no forma cap interacció molecular.

Generalitzant, els ponts d'hidrogen amb una distància de 1,75 Å són els formats per O8-H60 i tots els formats pels oxígens dels grups carbonils del FPBe amb les molècules d'aigua, els que tenen una distància de 1,85 Å són els que uneixen O2-H10, els de distància 1,95 Å uneixen O28-H60, els de distància 2,65 Å solen unir O42-H60 i O28-H10 i, finalment, els ponts d'hidrogen de distància 3,15 Å són els protagonitzats per O2-H60 i per O8-H10.

5.4. Vectors entre àtoms en camp elèctric

Per analitzar com es distorsiona l'estructura de la matriu polimèrica s'ha dut a terme l'anàlisi de vectors, el qual dóna dades respecte la deformació dels diferents grups funcionals de la malla polimèrica en l'eix d'aplicació dels camps elèctrics, l'eix X. Concretament, s'analitzaran els quatre grups carbonil (O2, O8, O28 i O42) i els grups N-H del monòmer de FPBe (N9 i N59, veure Figura 12) en cadascun dels graus d'inflament del sistema sota l'actuació de camps elèctrics de 0,001 V/nm, 0,3 V/nm i 3 V/nm. S'obtenen els valors mitjos d'aquestes deformacions en l'eix X fent la mitja dels últims 20 ns, ja que en els 10 ns inicials el sistema reacciona i el que es vol observar és quina seria la deformació si el camp elèctric fos permanent. Les deformacions dels grups funcionals en l'eix X comentats anteriorment, així com els percentatges de deformació expressats entre parèntesis tenint en compte que l'enllaç N-H sol tenir una distància d'1 Å i l'enllaç C=O d'1,2 Å, i les desviacions estàndard, seran analitzats i tabulats separadament.

Enllaç N9-H10			
Addició d'aigua al sistema (%)	Camp elèctric aplicat (V/nm)	Desplaçament de l'enllaç (Å)	Desviació estàndard (Å)
150	0,001	0,029 (2,9%)	0,009
	0,3	0,048 (4,8%)	0,010
	3	0,404 (40,4%)	0,014
200	0,001	-0,035 (-3,5%)	0,010
	0,3	0,050 (5,0%)	0,012
	3	0,358 (35,8%)	0,009
300	0,001	-0,019 (-1,9%)	0,012
	0,3	0,039 (3,9%)	0,012
	3	0,417 (41,7%)	0,010
400	0,001	-0,026 (-2,6%)	0,013
	0,3	0,004 (0,4%)	0,012
	3	0,410 (41,0%)	0,008

Taula 21: Deformació del grup funcional del N9

Enllaç N59-H60			
Addició d'aigua al sistema (%)	Camp elèctric aplicat (V/nm)	Desplaçament de l'enllaç (Å)	Desviació estàndard (Å)
150	0,001	0,046 (4,6%)	0,010
	0,3	0,083 (8,3%)	0,009
	3	0,439 (43,9%)	0,008
200	0,001	0,052 (5,2%)	0,010
	0,3	0,078 (7,8%)	0,011
	3	0,398 (39,8%)	0,015
300	0,001	0,012 (1,2%)	0,012
	0,3	0,081 (8,1%)	0,017
	3	0,445 (44,5%)	0,009
400	0,001	0,009 (0,9%)	0,015
	0,3	0,055 (5, %)	0,010
	3	0,399 (39,9%)	0,009

Taula 22: Deformació del grup funcional del N59

Enllaç C1-O2			
Addició d'aigua al sistema (%)	Camp elèctric aplicat (V/nm)	Desplaçament de l'enllaç (Å)	Desviació estàndard (Å)
150	0,001	0,057 (4,7%)	0,010
	0,3	0,102 (8,5%)	0,009
	3	0,563 (46,9%)	0,009
200	0,001	0,054 (4,5%)	0,010
	0,3	0,100 (8,3%)	0,012
	3	0,571 (47,5%)	0,015
300	0,001	0,059 (4,9%)	0,012
	0,3	0,165 (13,7%)	0,022
	3	0,632 (52,6%)	0,009
400	0,001	0,061 (5,1%)	0,014
	0,3	0,130 (10,8%)	0,014
	3	0,587 (48,9%)	0,010

Taula 23: Deformació del grup funcional del O2

Enllaç C7-O8			
Addició d'aigua al sistema (%)	Camp elèctric aplicat (V/nm)	Desplaçament de l'enllaç (Å)	Desviació estàndard (Å)
150	0,001	0,045 (3,7%)	0,010
	0,3	0,062 (5,2%)	0,011
	3	0,524 (43,7%)	0,017
200	0,001	-0,035 (-2,9%)	0,012
	0,3	0,087 (7,2%)	0,017
	3	0,555 (46,2%)	0,010
300	0,001	-0,059 (-4,9%)	0,015
	0,3	0,042 (3,5%)	0,014
	3	0,573 (47,8%)	0,011
400	0,001	-0,028 (-2,4%)	0,012
	0,3	0,036 (3,0%)	0,013
	3	0,565 (47,1%)	0,009

Taula 24: Deformació del grup funcional del O8

Enllaç C27-O28			
Addició d'aigua al sistema (%)	Camp elèctric aplicat (V/nm)	Desplaçament de l'enllaç (Å)	Desviació estàndard (Å)
150	0,001	-0,041 (-3,4%)	0,012
	0,3	0,001 (0,1%)	0,015
	3	0,514 (42,8%)	0,016
200	0,001	-0,024 (-2,0%)	0,019
	0,3	0,095 (7,9%)	0,024
	3	0,548 (45,6%)	0,014
300	0,001	0,014 (1,1%)	0,019
	0,3	0,068 (5,6%)	0,017
	3	0,547 (45,6%)	0,018
400	0,001	0,069 (5,8%)	0,016
	0,3	0,159 (13,2%)	0,026
	3	0,608 (50,7%)	0,016

Taula 25: Deformació del grup funcional del O28

Enllaç C41-O42			
Addició d'aigua al sistema (%)	Camp elèctric aplicat (V/nm)	Desplaçament de l'enllaç (Å)	Desviació estàndard (Å)
150	0,001	0,044 (3,7%)	0,014
	0,3	0,066 (5,5%)	0,015
	3	0,531 (44,2%)	0,012
200	0,001	-0,026 (-2,1%)	0,016
	0,3	0,028 (2,3%)	0,022
	3	0,490 (40,8%)	0,021
300	0,001	-0,034 (-2,8%)	0,022
	0,3	0,074 (6,2%)	0,017
	3	0,553 (46,0%)	0,016
400	0,001	0,021 (1,7%)	0,015
	0,3	0,094 (7,8%)	0,018
	3	0,509 (42,4%)	0,015

Taula 26: Deformació del grup funcional del O42

Vists els resultats obtinguts després de l'aplicació dels diferents camps elèctrics és moment de comentar els valors resultants. Es pot observar com els desplaçaments dels enllaços augmenten visiblement segons s'augmenta la intensitat del camp elèctric, fent que les deformacions dels grups funcionals quan actua un camp elèctric de 3 V/nm siguin del voltant dels 0,5 Å, relativament una

distància molt gran si es té en compte que les distàncies d'aquests grups funcionals estan al voltant dels 1,2 Å pels grups carbonil i de 1,0 Å pels grups N-H, generant doncs una deformació estructural dels enllaços molt gran. Es tenen desviacions de l'ordre del 5% en camps elèctrics moderats, però s'arriba fins el 45% de distorsió estructural amb camps elèctrics molt elevats (3 V/nm), la qual cosa indica la destrucció de la matriu polimèrica.

També es pot apreciar com les desviacions estàndard no varien massa, però sí que cal tenir present que, relativament, les desviacions estàndard dels camps de 3 V/nm són molt inferiors a les dels camps de 0,001 V/nm i 0,3 V/nm.

En línies generals no s'aprecia una major o menor deformació dels enllaços segons el grau d'inflament present en el sistema, fet pel qual es pot dir que el grau d'inflament no afecta en la deformació dels grups funcionals per la presència de camps elèctrics.

5.5. Difusió dels ions

Finalment s'ha dut a terme un dels anàlisis més importants d'aquest treball, i és l'estudi de la mobilitat iònica en el sistema. S'ha estudiat la difusió respecte el temps dels ions de sodi i de clorur descomponent el desplaçament en els tres eixos de coordenades. Els camps elèctrics han estat aplicats en la direcció X dels eixos de coordenades, així que s'espera una major difusió en aquest eix i és per això que es tabulen els coeficients de difusió i la component X d'aquests coeficients de difusió.

S'ha realitzat un estudi el més complet possible per tal d'observar totes les possibles situacions. S'han fet estudis en cadascun dels 4 graus d'inflament, on en cadascun d'ells s'hi ha aplicat els camps elèctrics d'intensitats 0,0001 V/nm, 0,03 V/nm, 0,3 V/nm, 1 V/nm i 3 V/nm, i s'ha observat la difusió tan dels cations (ions sodi) com dels anions (ions clorur). Així doncs, és hora d'observar com varia la difusió segons el grau d'inflament del sistema.

Grau d'inflament	Camp elèctric (V/nm)	Ió Sodi		Ió Clorur	
		Difusió (Å ² /ps)	Difusió en X (Å ² /ps)	Difusió (Å ² /ps)	Difusió en x (Å ² /ps)
150	0,001	0,20	0,03	0,33	0,04
	0,03	0,23	0,02	0,34	0,18
	0,3	11,22	32,79	18,07	52,47
	1	3571,85	10715,19	5624,77	16873,91
	3	34134,75	102404,21	9057,34	27171,79

Taula 27: Coeficients de difusió dels ions pel sistema amb un grau d'inflament del 150%

Grau d'inflament	Camp elèctric (V/nm)	Ió Sodi		Ió Clorur	
		Difusió ($\text{\AA}^2/\text{ps}$)	Difusió en X ($\text{\AA}^2/\text{ps}$)	Difusió ($\text{\AA}^2/\text{ps}$)	Difusió en X ($\text{\AA}^2/\text{ps}$)
200	0,001	0,22	0,14	0,56	0,40
	0,03	0,14	0,01	0,27	0,01
	0,3	134,83	402,55	217,59	649,78
	1	3376,60	10129,37	5631,59	16894,55
	3	34245,27	102735,76	1934,51	5803,45

Taula 28: Coeficients de difusió dels ions pel sistema amb un grau d'inflament del 200%

Grau d'inflament	Camp elèctric (V/nm)	Ió Sodi		Ió Clorur	
		Difusió ($\text{\AA}^2/\text{ps}$)	Difusió en X ($\text{\AA}^2/\text{ps}$)	Difusió ($\text{\AA}^2/\text{ps}$)	Difusió en X ($\text{\AA}^2/\text{ps}$)
300	0,001	0,38	0,40	0,73	0,41
	0,03	0,21	0,08	0,25	0,01
	0,3	258,09	772,23	483,03	1445,55
	1	3178,88	9536,07	5403,50	16209,66
	3	83966,24	251898,53	1037,70	3112,67

Taula 29: Coeficients de difusió dels ions pel sistema amb un grau d'inflament del 300%

Grau d'inflament	Camp elèctric (V/nm)	Ió Sodi		Ió Clorur	
		Difusió ($\text{\AA}^2/\text{ps}$)	Difusió en X ($\text{\AA}^2/\text{ps}$)	Difusió ($\text{\AA}^2/\text{ps}$)	Difusió en X ($\text{\AA}^2/\text{ps}$)
400	0,001	0,57	0,54	0,64	0,78
	0,03	0,18	0,06	0,24	0,02
	0,3	330,69	990,10	635,69	1903,88
	1	3067,48	9201,92	4814,21	14442,35
	3	102945,68	308836,51	13776,66	41329,65

Taula 30: Coeficients de difusió dels ions pel sistema amb un grau d'inflament del 400%

Amb les dades degudament tabulades es pot apreciar l'augment dels coeficients de difusió tan dels ions sodi com dels ions clorur a mesura que augmenta el camp elèctric, fet totalment esperable ja que a més intensitat més augmenta la mobilitat iònica ja que són partícules carregades. A continuació es passa a la representació gràfica dels valors tabulats anteriorment per a poder apreciar l'evolució de la component X del coeficient de difusió amb la variació del camp elèctric.

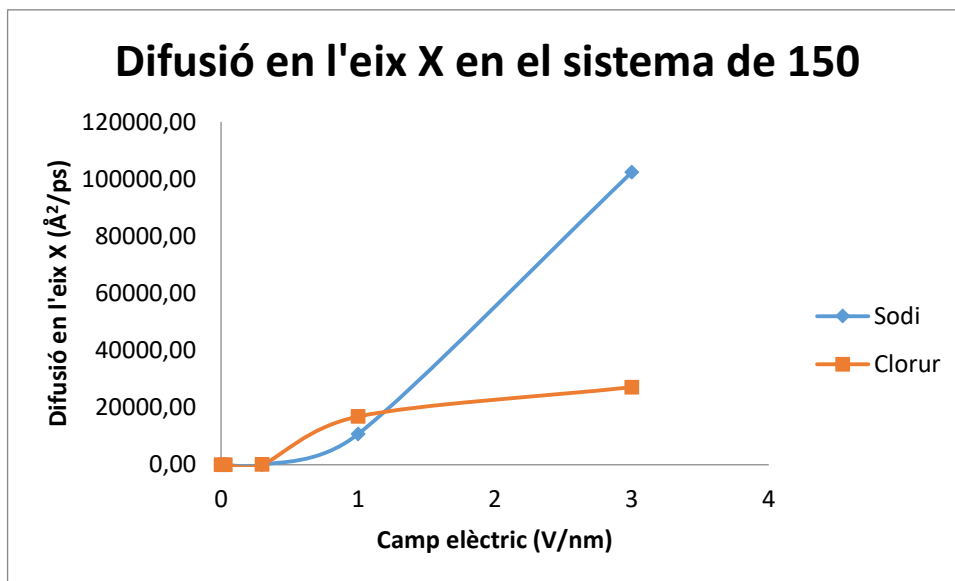


Figura 14: Evolució de la component X del coeficient de difusió dels ions pel sistema amb un grau d'inflament del 150%

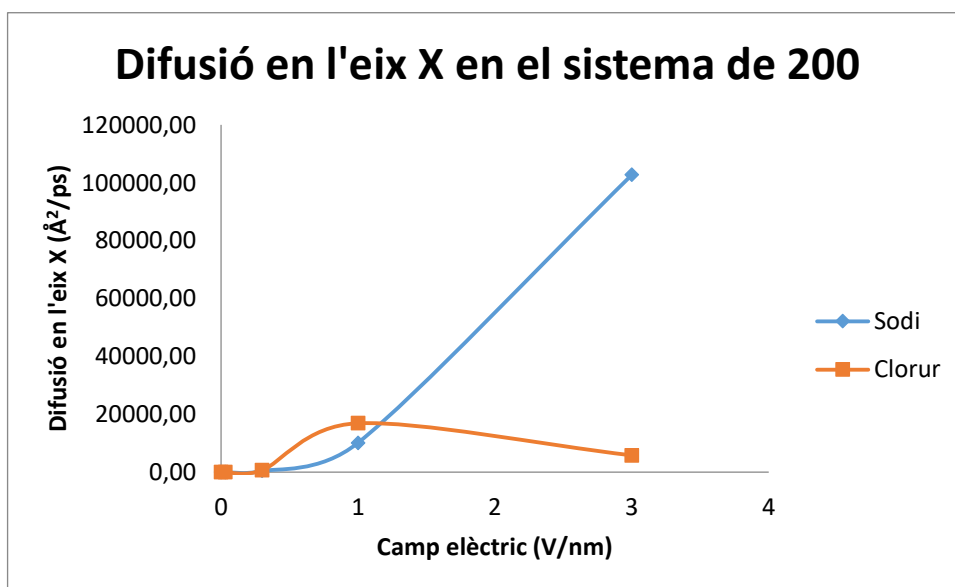


Figura 15: Evolució de la component X del coeficient de difusió dels ions pel sistema amb un grau d'inflament del 200%

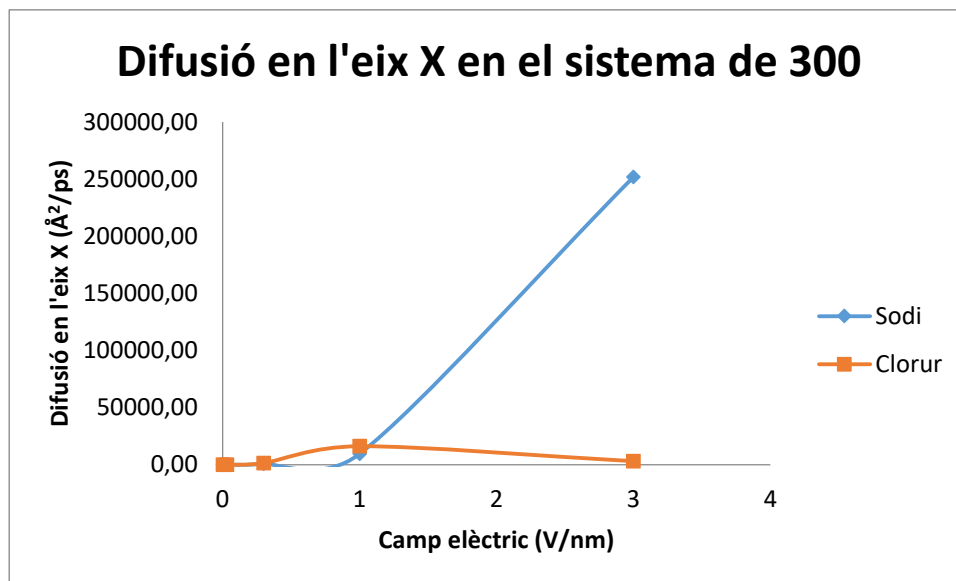


Figura 16: Evolució de la component X del coeficient de difusió dels ions pel sistema amb un grau d'inflament del 300%

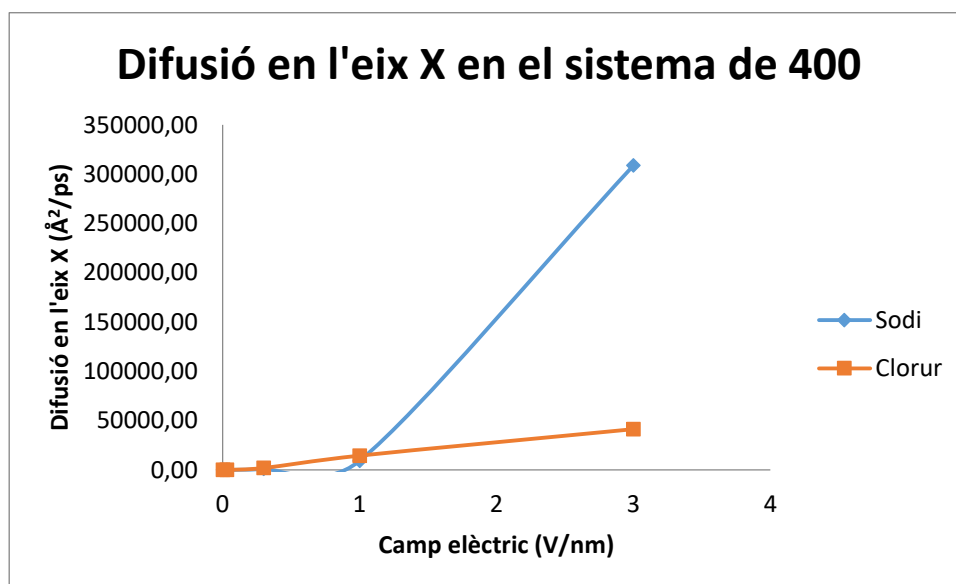


Figura 17: Evolució de la component X del coeficient de difusió dels ions pel sistema amb un grau d'inflament del 400%

Mostrades les gràfiques hi ha alguns aspectes visibles que difícilment podien ser observats mitjançant les taules exclusivament. Els ions de sodi tenen molt menys impediment a bellugar-se per la xarxa polimèrica a camps elevats que no pas els ions de clorur, que és més voluminós i pesat, i és que el radi de Van der Waals de l'ió de sodi és de 1,02 Å mentre que el de l'ió clorur és de 1,81 Å.

D'altra banda, en camps elèctrics més baixos té lloc tot el contrari, i és que sembla que els ions de sodi siguin els que queden més retinguts i es difonguin més lentament, possiblement per les interaccions químiques amb la resta del sistema.

Observant els diferents graus d'inflament del sistema, en línies generals els coeficients de difusió augmenten amb la pujada d'intensitat del camp elèctric, excepte en els inflaments de 200 i 300, on sembla ser que els anions de clor tenen molts problemes de mobilitat en camps elèctrics molt intensos, possiblement degut a l'excessiva deformació del sistema degut a l'alta intensitat del camp elèctric.

Per tenir més paràmetres a comparar, també s'il·lustren els mateixos coeficients de difusió, però aquesta vegada separant per camps elèctrics i poder estudiar més acuradament quin comportament té el coeficient de difusió segons l'inflament del sistema que, com s'ha vist anteriorment, presentava algunes anomalies en segons quins inflaments.

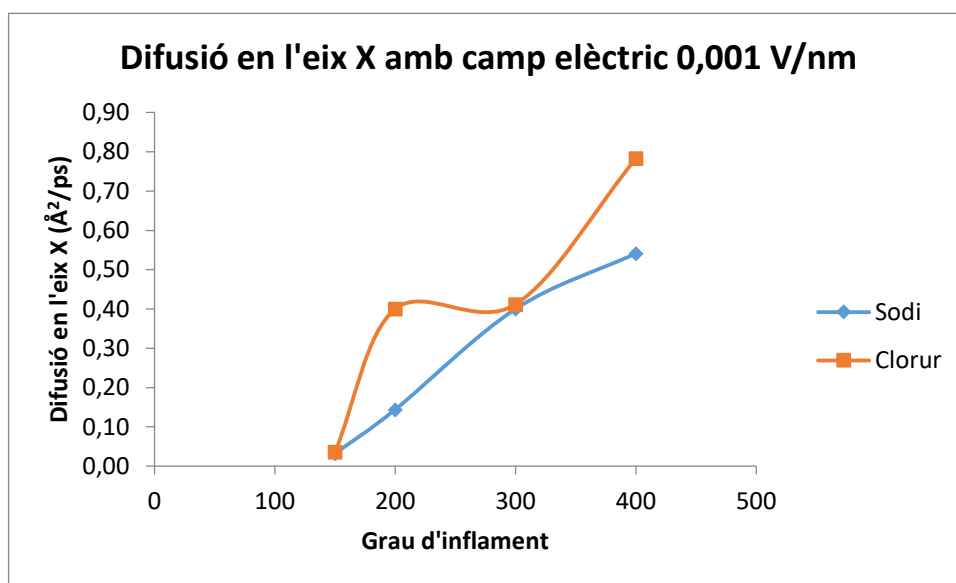


Figura 18: Evolució de la component X del coeficient de difusió dels ions amb l'aplicació d'un camp elèctric de 0,001 V/nm

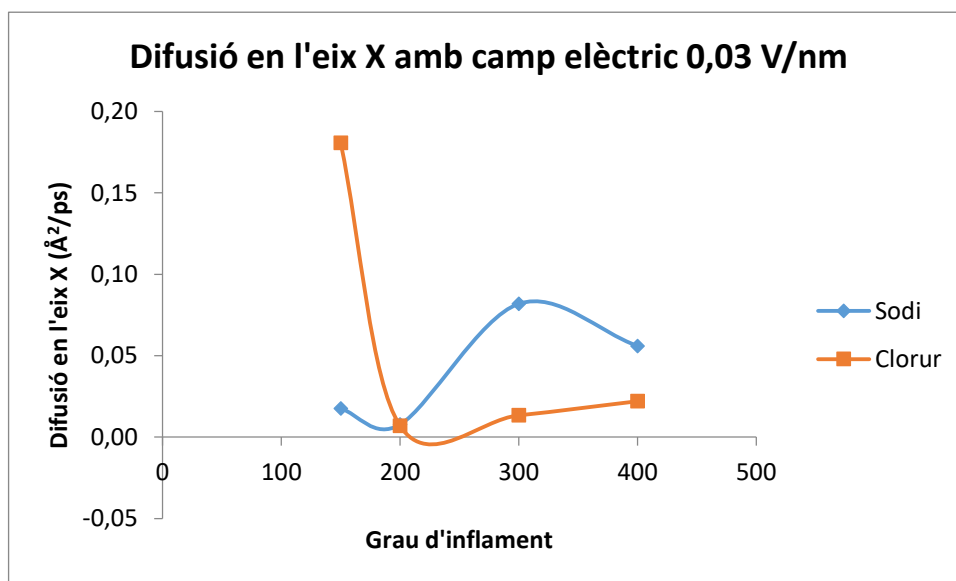


Figura 19: Evolució de la component X del coeficient de difusió dels ions amb l'aplicació d'un camp elèctric de 0,03 V/nm

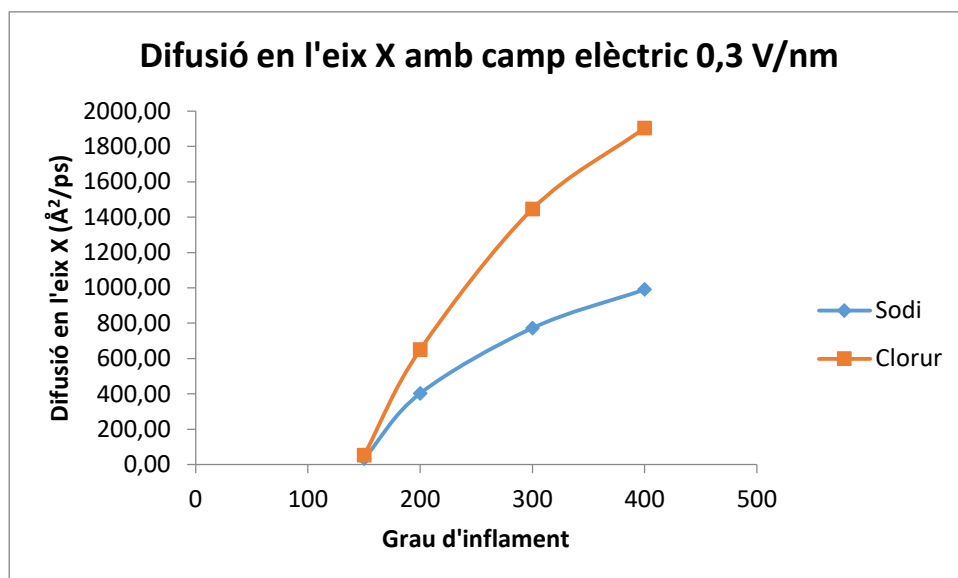


Figura 20: Evolució de la component X del coeficient de difusió dels ions amb l'aplicació d'un camp elèctric de 0,3 V/nm

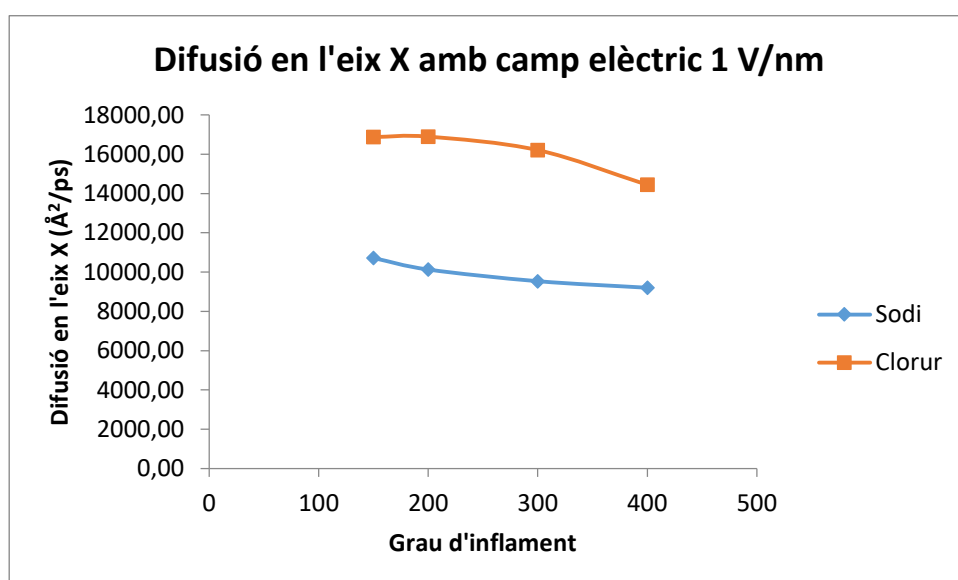


Figura 21: Evolució de la component X del coeficient de difusió dels ions amb l'aplicació d'un camp elèctric de 1 V/nm

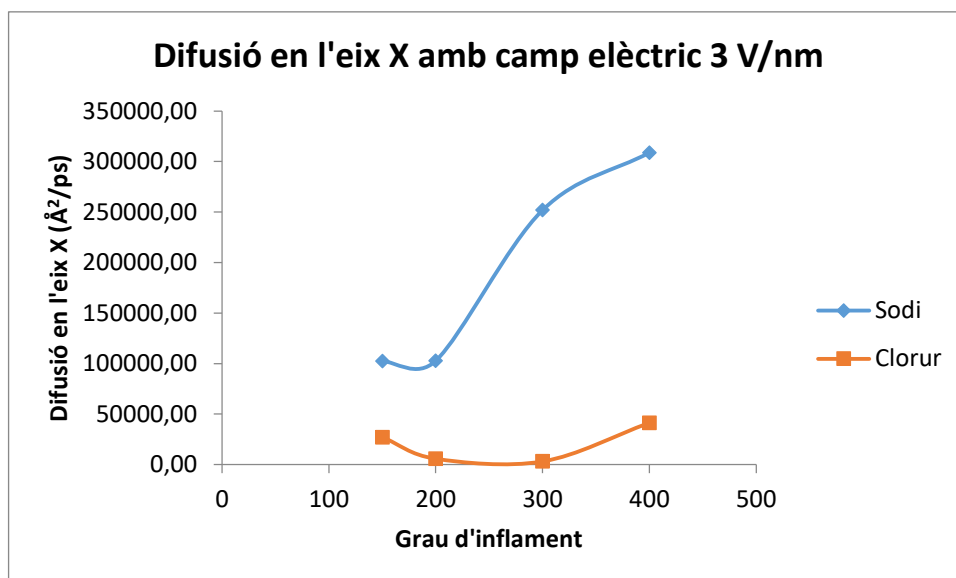


Figura 22: Evolució de la component X del coeficient de difusió dels ions amb l'aplicació d'un camp elèctric de 3 V/nm

En línies generals, presumiblement els ions de clor difonen més fàcilment en el sistema que els ions de sodi a mesura que augmenta l'inflament. Es té també, deixant de banda el camp més dèbil ja que pràcticament no afecta al sistema, que tots els coeficients de difusió semblen presentar un punt de saturació incipient, una tendència a assolir un valor estabilitzat a inflaments majors. Per últim, cal destacar l'extravagant corba obtinguda amb el camp més intens, el de 3 V/nm, i és que probablement aquest resultat hagi estat degut a les importants deformacions estructurals dels diversos sistemes al aplicar-hi un camp d'intensitat tan alta, on destaca la millor difusió dels ions de sodi sota l'efecte de camps elèctrics més grans.

6. Anàlisi de l'impacte ambiental

Una de les avantatges de la simulació molecular computacional és que no es generen residus químics ja que no és necessari treballar amb els materials al laboratori. Tot aquest treball s'ha realitzat mitjançant equips electrònics, consumint doncs només l'electricitat necessària per a fer-los funcionar. En canvi, s'hi aquests assajos i proves s'haguessin dut a terme en un laboratori, s'haguessin generat els residus corresponents a les preparacions de cadascuna de les mostres a ser testejades, obtenint fins i tot menys informació que l'obtinguda mitjançant el càlcul computacional. Així doncs, en aquest aspecte l'impacte ambiental conseqüència d'aquest treball és pràcticament negligible més enllà de la pròpia generació de l'electricitat consumida pels ordinadors utilitzats.

Aprofitant aquesta secció, es volen comentar alguns aspectes més generals sobre la dràstica disminució de l'impacte ambiental que suposaria substituir l'electròlit convencional d'un supercondensador per hidrogels biodegradables. Actualment els supercondensadors comercials tenen metalls alcalins o alcalinoterris en dissolució com a electròlit, substàncies gens amigables amb el medi ambient. Amb aquest pretext s'ha volgut substituir l'electròlit convencional per un hidrogel polimèric. Els gels polimèrics habitualment són tractats amb un dissolvent orgànic durant el procés de gelificació, productes gens respectuosos amb l'ambient. En canvi, substituir aquest dissolvent orgànic per aigua en aquests sistemes electrolítics és desitjable per obtenir productes més sostenibles i, de passada, reduir els costos de producció, però limitant la potència d'operació dels mateixos.

L'objectiu final d'aquest treball és, doncs, ajudar en la investigació d'aparells d'emmagatzematge d'energia més sostenibles substituint els sistemes electrolítics líquids habituals en supercondensadors per hidrogels biodegradables. Dissenyats correctament, els hidrogels biodegradables són econòmics i fàcils de fabricar, tot això presentant unes altes conductivitats iòniques i podent obtenir les matèries primeres de recursos renovables.

Conclusions

Una vegada duts a terme els múltiples anàlisis és hora de fer-ne un breu resum. Després d'observar la variació d'energia lliure dels sistemes s'ha pogut concloure que aquesta amb prou feines varia tot i els importants augments d'inflament, fet probablement degut a que les molècules d'aigua afegides es situen en les cavitats ja existents de la xarxa polimèrica. Es denota un canvi important de l'energia lliure de solvatació calculada per Poisson Boltzmann, el mètode més acurat de càlcul, quan es passa d'un inflament del 200% al 300%, però com s'ha comentat, cap canvi dràstic que en faci variar exageradament aquesta energia.

Hi ha diverses coses a comentar respecte els canvis d'estructura de la malla polimèrica amb els diferents inflaments i camps elèctrics aplicats, canvis observats mitjançant l'estudi dels ponts d'hidrògens, la variació de les distàncies dels mateixos i els canvis de longitud dels enllaços entre àtoms de grups funcionals polars. En primer lloc, la formació i desaparició de ponts d'hidrogen ha donat peu a concloure que a mesura que s'augmenta l'inflament desapareixen ponts d'hidrogen entre monòmers de les cadenes polimèriques i per contra augmenten els ponts d'hidrogen entre molècules d'aigua i les cadenes polimèriques de FPBe, tot plegat degut a que al introduir-hi més molècules d'aigua, el sistema augmenta de volum, fent que les cadenes de polímer es separin, trencant doncs alguns ponts d'hidrogen, i aquest volum ocupat d'aigua força a que hi hagi més interaccions entre el polímer i l'aigua, donant peu a la formació de més ponts d'hidrogen amb l'aigua. A l'hora d'aplicar els camps elèctrics s'han trobat poques variacions, si bé és cert que l'augment del camp elèctric genera algun tipus de deformació en la malla polimèrica, fent que desapareguin alguns ponts d'hidrogen interns, donant lloc a que augmenti el nombre de ponts d'hidrogen entre el polímer i l'aigua.

D'altra banda s'ha dut a terme l'estudi de les variacions de longitud dels diversos ponts d'hidrogen observats anteriorment. L'anàlisi ha aportat una important informació, i és que fent variar l'inflament del sistema, les longituds dels ponts d'hidrogen amb prou feines varien, fet sorprenent ja que a major inflament hi ha una major separació de les diferents cadenes polimèriques, on s'espera que les longituds dels ponts d'hidrogen augmentin substancialment ja que el sistema s'espera que quedi més tens i tibet, però no ha estat així. Només amb l'inflament més gran, el de 400%, s'observa un lleuger augment d'aquests ponts d'hidrogen. Això s'atribueix a una majoritària presència de ponts d'hidrogen intramoleculars.

Seguint pel mateix camí, també s'han volgut estudiar les variacions de longitud dels enllaços entre àtoms dels diferents grups funcionals polars de la malla polimèrica, concretament les dels grups N-H i les dels grups carbonil C=O. S'ha conclòs que el grau d'inflament no contribueix a la variació d'aquestes distàncies, però sí que ho fa la intensitat del camp elèctric aplicat. S'ha vist com amb camps més aviat

lleus les deformacions d'aquests enllaços eren del voltant del 5% de l'estat inicial, mentre que amb el camp més intens les deformacions superaven el 50% d'aquestes distàncies, donant a entendre una important modificació de l'estructura polimèrica del sistema.

Per últim s'ha volgut estudiar la mobilitat iònica a partir de la variació dels coeficients de difusió dels cations (ions sodi) i anions (ions clorur) del sistema. Per a tal objectiu primer s'han mirat les variacions fixant els graus d'inflament, on ha destacat la major difusió dels ions de sodi en tots els sistemes a mesura que augmentava el camp elèctric, però curiosament, a camps elèctrics menys intensos, eren els ions de clor els que presentaven més facilitat de desplaçament pel medi. Aquest fet pot ser degut a les interaccions químiques del sodi amb el sistema, ja que l'ió sodi té un radi de Van der Waals inferior a l'ió clorur, i per tant sobre el paper calia esperar una major mobilitat iònica dels ions de sodi en tots els camps elèctrics. En segon lloc s'ha realitzat el mateix estudi però fixant els camps elèctrics, on s'ha pogut observar millor com els ions de clor presenten una major difusió sota camps elèctrics suaus mentre que són els ions de sodi els que presenten una major mobilitat a intensitats altes de camp elèctric. Aquesta segona manera d'il·lustrar els comportaments dels coeficients de difusió dels ions ha donat lloc a l'apreciació d'un punt de saturació incipient, una tendència a assolir un valor estabilitzat a mesura que augmenta el grau d'inflament del sistema.

Concloent, fet l'extens anàlisi del polímer FPBe i veient que presenta unes bones propietats fisicoquímiques i una bona difusió dels ions que s'implementin en el medi, cal esperar en un futur no gaire llunyà un estudi semblant per l'hidrogel biodegradable per també analitzar el seu comportament segons els graus d'inflament en el qual es trobi així com en les diverses intensitats de camp elèctric que es vulguin estudiar.

Pressupost i/o Anàlisi Econòmica

Per la realització d'aquest treball s'han utilitzat pocs recursos econòmics, i és que de fet la simulació molecular computacional té com a especial interès reduir els costos de la investigació ja que no s'ha d'invertir en materials per assajar en el laboratori, sinó que es poden reproduir acuradament els comportaments dels diversos sistemes per via informàtica. Així doncs, els recursos emprats per a dur a terme l'estudi han estat els següents tenint en compte que tot el material s'ha utilitzat durant quatre mesos:

- Preu de l'ordinador utilitzat durant 4 mesos = 600 € amb amortització de 5 anys = 40 €
 - $\frac{600 \text{ €}}{5 \text{ anys}} \cdot \frac{1 \text{ any}}{12 \text{ mesos}} \cdot 4 \text{ mesos} = 40 \text{ €}$
- Preu del node del clúster d'ordinadors d'alt rendiment utilitzat 3 hores diàries = 8000 € amb 3 anys d'amortització = 111,11 €
 - $\frac{8000 \text{ €}}{3 \text{ anys}} \cdot \frac{1 \text{ any}}{12 \text{ mesos}} \cdot \frac{3 \text{ hores d'utilització diàries}}{24 \text{ hores que té un dia}} \cdot 4 \text{ mesos} = 111,11 \text{ €}$
- Preu de l'electricitat utilitzada per a fer funcionar l'equip electrònic utilitzat 3 hores diàries = 1 kW de potència en funcionament a 0,123 €/kWh [17] = 44,28 €
 - $\frac{0,123 \text{ €}}{1 \text{ kWh}} \cdot \frac{3 \text{ hores d'utilització}}{1 \text{ dia}} \cdot \frac{30 \text{ dies}}{1 \text{ mes}} \cdot 4 \text{ mesos} \cdot 1 \text{ kW} = 44,28 \text{ €}$
- Preu de les hores de treball = 5 €/h per 3 hores diàries = 1800 €
 - $\frac{5 \text{ €}}{1 \text{ hora}} \cdot \frac{3 \text{ hores}}{1 \text{ dia}} \cdot \frac{30 \text{ dies}}{1 \text{ mes}} \cdot 4 \text{ mesos} = 1800 \text{ €}$

Fent un total de:

- **Cost Total = 40 + 111,11 + 44,28 + 1800 = 1995,39 €**

Bibliografia

- [1] Wikipedia. *Supercapacitor*. 29 de novembre de 2017. [Consulta: 3 de desembre de 2017]. Disponible a: <<https://en.wikipedia.org/wiki/Supercapacitor>>
- [2] David A. Evans. *High Energy Density Electrolytic-Electrochemical Hybrid Capacitor*. Carts' 94 Proceedings, 1994.
- [3] A. G. Pandolfo, A. F. Hollenkamp. *Carbon properties and their role in supercapacitors*. Journal of Power Sources, 2006, Vol. 157, 11-27.
- [4] Ander González, Eider Goikolea, Jon Andoni Barrena, Roman Mysyk. *Review on supercapacitors: Technologies and materials*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, Vol. 58, 1189-1206.
- [5] Wikipedia. *Hidrogel*. 21 d'octubre de 2017. [Consulta: 27 de desembre de 2017]. Disponible a: <<https://es.wikipedia.org/wiki/Hidrogel>>
- [6] Waham Ashaier Laftah, Shahrir Hashim, Akos N. Ibrahim. *Polymer Hydrogels: A Review*. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2011, Vol. 50, 1475-1486.
- [7] Maria M. Pérez-Madrigal, Francesc Estrany, Elaine Armelin, David Díaz, Carlos Alemán. *Towards sustainable solid-state supercapacitors: electroactive conducting polymers combined with biohydrogels*. Journal of Materials Chemistry A, 2016, Vol. 4, 1792.
- [8] Yu Shrike Zhang, Ali Khademhosseini. *Advances in engineering hydrogels*. Science, 2017, Vol. 356, 1-2.
- [9] Kai Guo, C. C. Chu. *Synthesis and characterization of novel biodegradable unsaturated poly(ester amide)/poly(ethylene glycol) diacrylate hydrogels*. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2005, Vol. 43, 3932-3944.
- [10] D.A. Case, D.S. Cerutti, T.E. Cheatham, III, T.A. Darden, R.E. Duke, T.J. Giese, H. Gohlke, A.W. Goetz, D. Greene, N. Homeyer, S. Izadi, A. Kovalenko, T.S. Lee, S. LeGrand, P. Li, C. Lin, J. Liu, T. Luchko, R. Luo, D. Mermelstein, K.M. Merz, G. Monard, H. Nguyen, I. Omelyan, A. Onufriev, F. Pan, R. Qi, D.R. Roe, A. Roitberg, C. Sagui, C.L. Simmerling, W.M. Botello-Smith, J. Swails, R.C. Walker, J. Wang, R.M. Wolf, X. Wu, L. Xiao, D.M. York and P.A. Kollman (2017). *AMBER 2017*, University of California, San Francisco. [Consulta: 2 de gener de 2018]. Disponible a: <<http://ambermd.org/antechamber/download.html>>

- [11] Amin Nickkholgh, Parya Keyvani. *Finite Element Modeling of Two Different CNT/Polymer Composites: CNT/PMMA and CNT/PmPV*. 2011 IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference, 2011, Jeju (Corea del Sud).
- [12] Junmei Wang, Romain M. Wolf, James W. Caldwell, Peter A. Kollman, David A. Case. *Development and testing of a general Amber force field*. J. Comput. Chem., 2004, Vol. 25, 1157–1174.
- [13] Daniel J. Price, Charles L. Brooks. *Modified TIP3P water potential for simulation with Ewald summation*. J. Chem. Phys., 2004, 121, 10096–10103.
- [14] Andrew R. Leach. *Molecular modelling principles and Applications*. Pearson Education Limited, 2001, 2ª edició, Harlow (Regne Unit).
- [15] M. Bhandarkar, A. Bhatele, E. Bohm, R. Brunner, F. Buelens, C. Chipot, A. Dalke, S. Dixit, G. Fiorin, P. Freddolino, P. Grayson, J. Gullingsrud, A. Gursoy, D. Hardy, C. Harrison, J. Hénin, W. Humphrey, D. Hurwitz, N. Krawetz, S. Kumar, D. Kunzman, J. Lai, C. Lee, R. McGreevy, C. Mei, M. Nelson, J. Phillips, O. Sarood, A. Shinozaki, D. Tanner, D. Wells, G. Zheng, F. Zhu. *NAMD User's Guide: Generalized Born Implicit Solvent*. Theoretical Biophysics Group, University of Illinois and Beckman Institute, 2014. Disponible a: <<http://www.ks.uiuc.edu/Research/namd/2.10b1/ug/ug.html>>
- [16] Amber. *Analysis Tutorials*. Disponible a: <<http://ambermd.org/tutorials/analysis>>
- [17] Tarifa de luz. *Tarifa general*. [Consulta: 5 de gener de 2018]. Disponible a: <<http://www.tarifadeluz.com>>

Annex

A1. Gràfics de la distribució dels ponts d'hidrogen

A continuació s'adjunten totes les distribucions dels ponts d'hidrogen (apartat 5.3 de la Memòria) segons el tipus d'enllaç i inflament del sistema.

150 - Distribució de l'enllaç O2 - H10

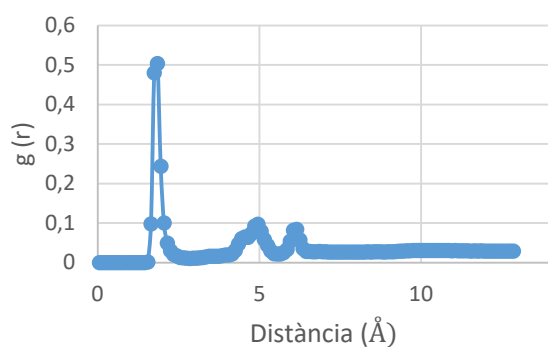


Figura 23: Distribució enllaç O2-H10 sistema 150% aigua

200 - Distribució de l'enllaç O2 - H10

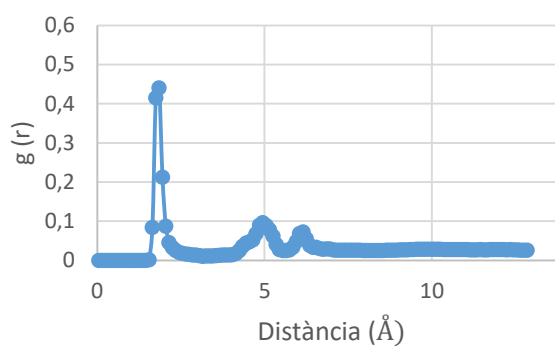


Figura 24: Distribució enllaç O2-H10 sistema 200% aigua

300 - Distribució de l'enllaç O2 - H10

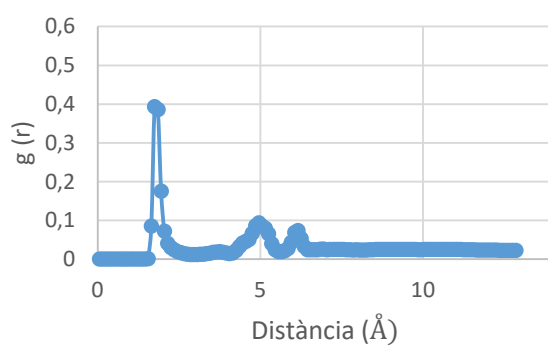


Figura 25: Distribució enllaç O2-H10 sistema 300% aigua

400 - Distribució de l'enllaç O2 - H10

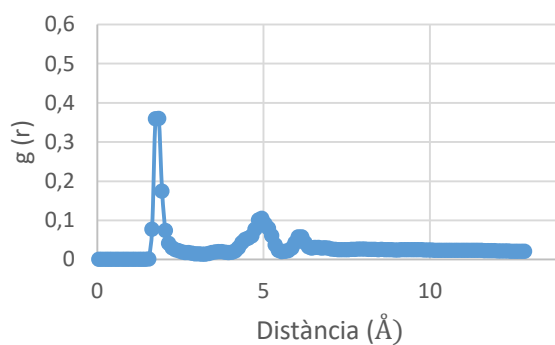


Figura 26: Distribució enllaç O2-H10 sistema 400% aigua

150 - Distribució de l'enllaç O8 - H60

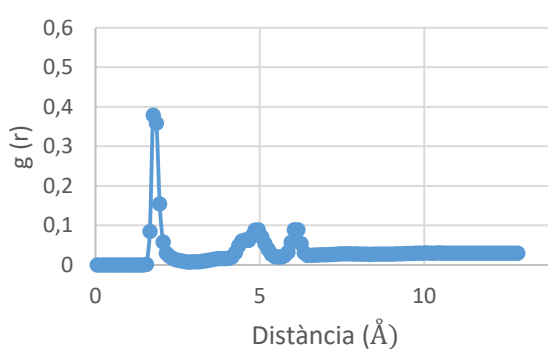


Figura 27: Distribució enllaç O8-H60 sistema 150% aigua

200 - Distribució de l'enllaç O8 - H60

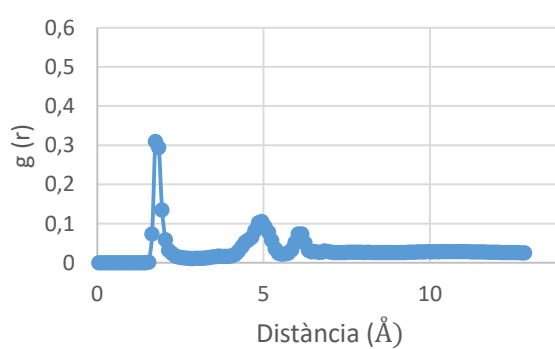


Figura 28: Distribució enllaç O8-H60 sistema 200% aigua

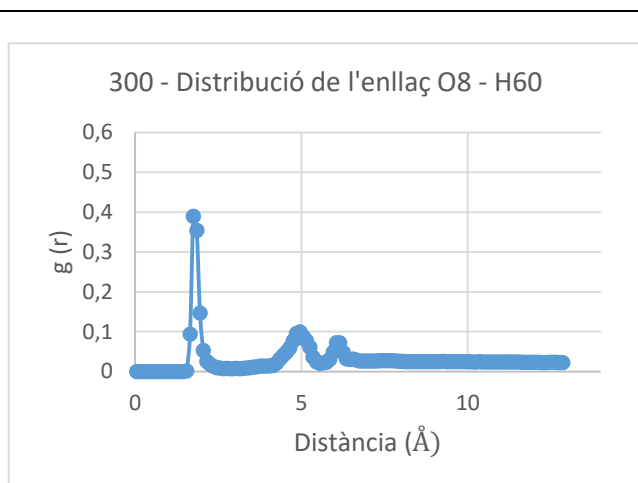


Figura 29: Distribució enllaç O8-H60 sistema 300% aigua

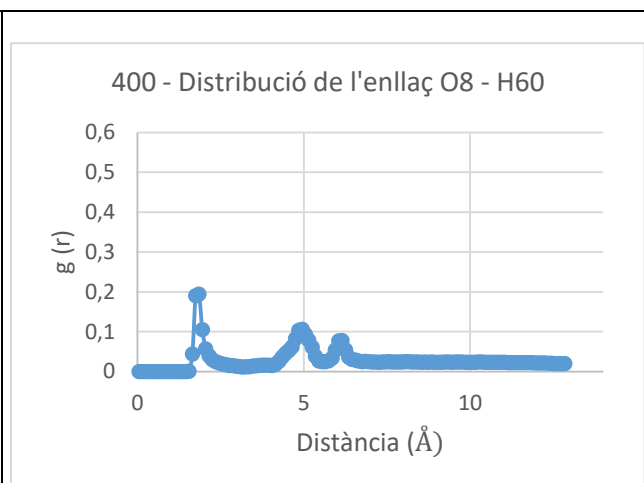


Figura 30: Distribució enllaç O8-H60 sistema 400% aigua

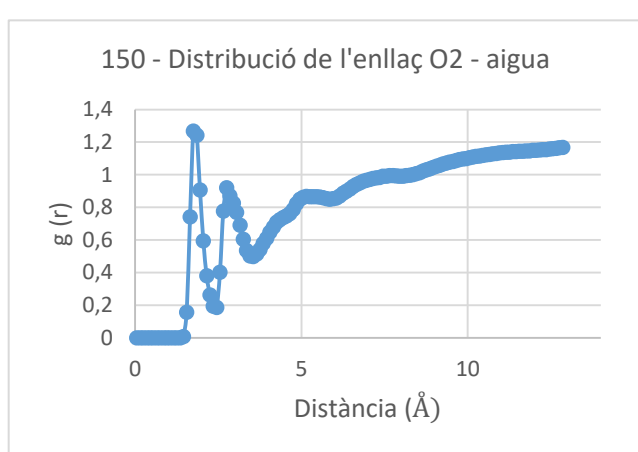


Figura 31: Distribució enllaç O2-aigua sistema 150% aigua

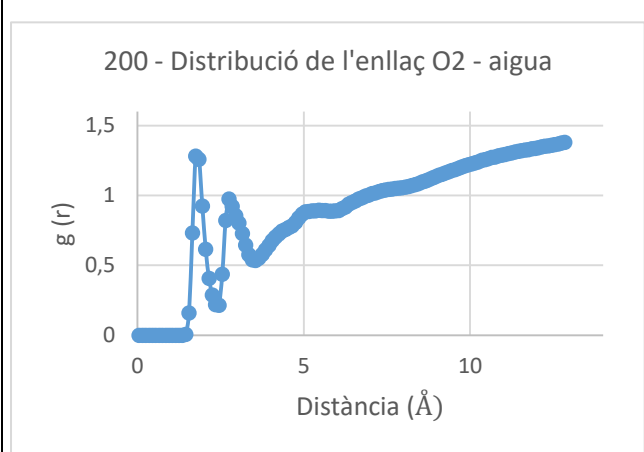


Figura 32: Distribució enllaç O2-aigua sistema 200% aigua

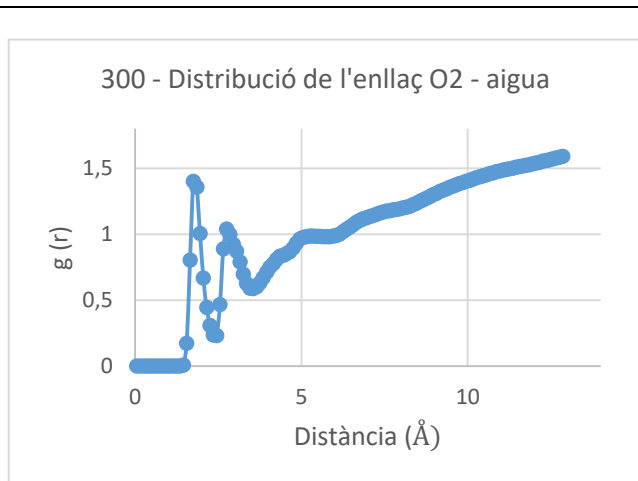


Figura 33: Distribució enllaç O2-aigua sistema 300% aigua

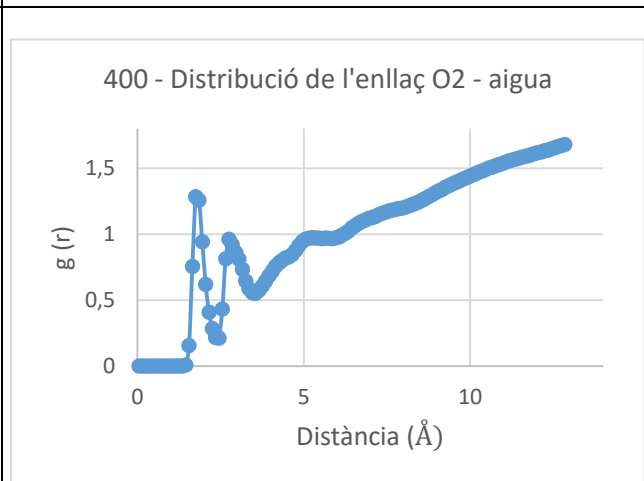


Figura 34: Distribució enllaç O2-aigua sistema 400% aigua

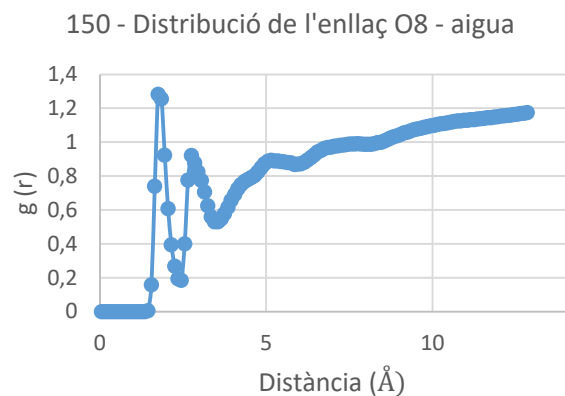


Figura 35: Distribució enllaç O8-aigua sistema 150% aigua

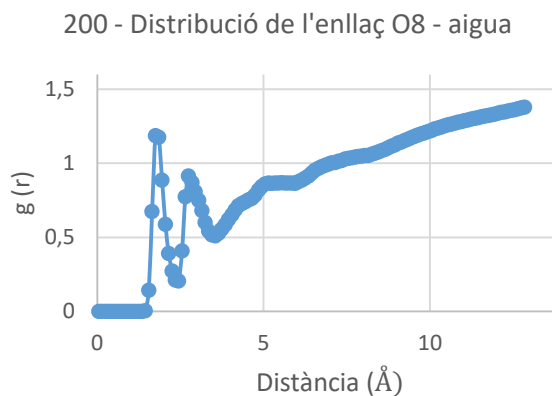


Figura 36: Distribució enllaç O8-aigua sistema 200% aigua

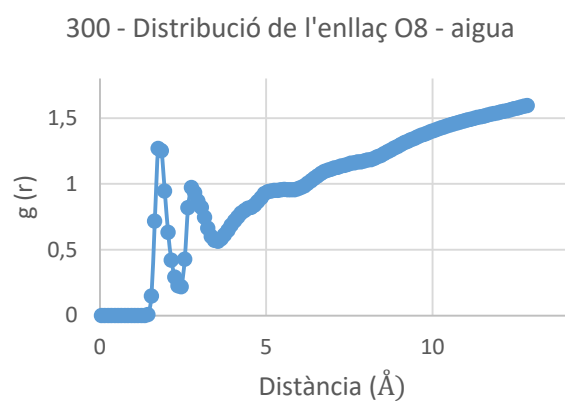


Figura 37: Distribució enllaç O8-aigua sistema 300% aigua

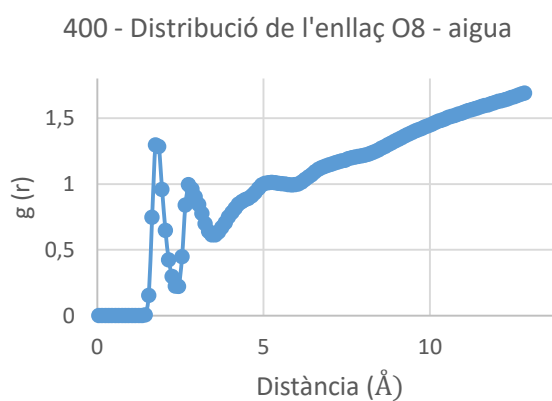


Figura 38: Distribució enllaç O8-aigua sistema 400% aigua

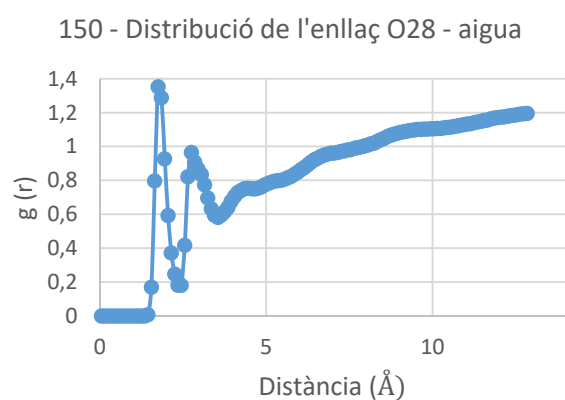


Figura 39: Distribució enllaç O28-aigua sistema 150% aigua

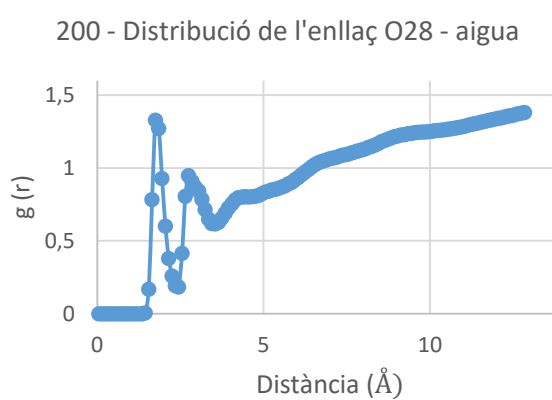


Figura 40: Distribució enllaç O28-aigua sistema 200% aigua

